

誘電体結晶のインコメンシュレート構造

—— 磁気共鳴吸収からのアプローチ ——

福 井 稔

§ 1 はじめに

結晶の相転移に関する最近の話題に、incommensurate 相転移がある。日本語では、これを不整合相転移と言ったり、そのままインコメンシュレート相転移と呼んだりしている。インコメンシュレート相（以下では、IC相と略す）では、物質の何かある量、たとえば、原子の位置とか、分子の配向、磁化のらせん状の配向、電荷密度波などの繰り返し周期が、結晶格子の周期又はその有理数倍と一致しない、ずれた構造になっている。例えば、 TaSe_2 などのダイカルコゲン化合物では、電荷密度波（CDW）が下地の格子と不整合状態になる。スメクチック液晶で、分子がスクリュ構造的にならんでいる構造や、DNAのヘリックス構造も、一種のIC構造と考えられている。現在までに、IC相が存在する物質が多く見いだされている。

誘電体結晶では、二十余種の結晶で、IC相が確認されているが、硫安構造の物質に集中している傾向がある。誘電体結晶では、IC相へ転移すると、結晶を構成している原子が少し変位する。その変位の大きさが、各単位格子ごとに少しずつ異なっていて、周期的に変化している。その周期は、もとの格子定数に非常に近いが、少しずれる構造になる。このわずかの食い違いのため結晶の並進対称性が失われる。これは結晶の基本的性質の一つである周期性を失うことであり、物理的興味を持つ理由でもある。このように誘電体結晶のIC相では、原子の位置が、元の格子定数の無理数倍の波長の波に従った変位を起し、変調された構造を取ると理解できる。

1977年に Iizumi ら¹⁾が、 K_2SeO_4 の中性子回折の測定を行ない、この後の研究の口火を切った。現在までに、各種の測定が行なわれ、IC相のある物質が多く見いだされた。現象論的方法の理論も進んで来て、より本質的理解が必要となる段階に来ていると思われる。この論文では、

(1) 初めに磁気共鳴法による誘電体のIC相の研究を総括する。

磁気共鳴法が、IC相における結晶構造の解析に適していて、X線回折法と相補的な役割を果たすことを強調する。

(2) ランダウ流現象論によって、ディスコメンシュレート構造における磁気共鳴スペクトルの解析法を求めて、従来行なわれてきた解析法の修正を提案する。

§ 2 IC構造における磁気共鳴スペクトル

磁気共鳴には、電子スピン共鳴 (ESR)、核磁気共鳴 (NMR)、核四重極共鳴 (NQR) がある。これらの方法は、分光法の一つであって、原子、分子の分析のために用いられることが多い。最近では、フーリエ変換 (FT) NMR は、X線CTのように、断層写真によって診断に役立ち、注目されている。磁気共鳴の原理は、磁場中におかれた電子スピン (ESRの場合) と核スピン (NMR) のゼーマンエネルギー準位間のエネルギー差が外部から照射した電磁波のエネルギーに等しいときに起る共鳴による電磁波の吸収である。(図1)

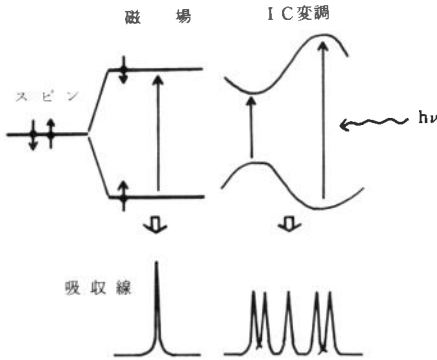


図1 スピンのエネルギー準位

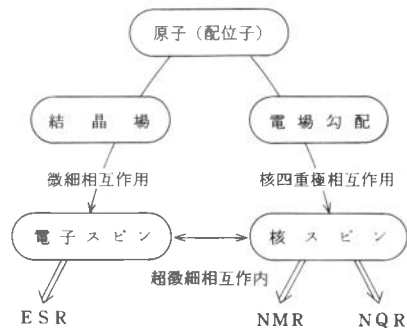


図2 結晶中の原子とスピンの相互作用

エネルギー準位は、スピンの持っている固有の磁気モーメントによって決まるので、原子は固有の吸収を示す。このことを利用して原子の分析がされる。結晶中では、スピンを囲む原子の種類や配置の対称性を反映した内部磁場の影響を受ける。内部磁場を作る原子集団とスピンとの相互作用を図2に示す。その結果共鳴周波数が少しずれるが、格子の周期性のため、そのずれほどの格子でも同じであるので、各単位格子中のスピンは同じ周波数の吸収線を与える。

さて、結晶がIC相へ転移すると、どうなるであろうか。先に測定例を示す。図3は、 Rb_2ZnCl_4 -NMR スペクトルで、(a)図は常誘電相における吸収線の本分で、その吸収線はIC相では、(b)図のように変わる。形の特徴は、両端で鋭いピークになり、中央へ向け、なだらかに下がる形となる。

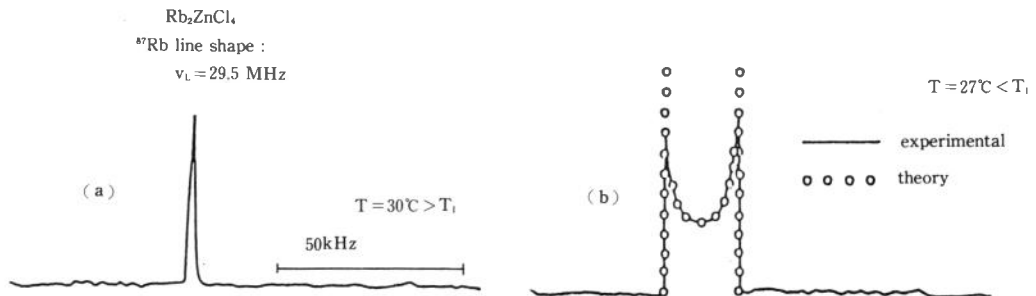


図3 Rb_2ZnCl_4 の Rb-NMR : (a) 常誘電相, (b) IC相²⁾

今結晶が I C 相へ転移すると、結晶の周期性が破れて、今まで同等であった単位格子は、もはや互に同等ではなくなる。するとそれに応じて、ゼーマン準位は上下に変化し、一致していた吸収線は異なった周波数の無数の吸収線に分裂する。図 2 で言えば、I C 構造は、結晶場や電場勾配に、“インコメンシュレート”な変調を加え、各相互作用を通じて吸収線を分離する。実際の測定では、無数の吸収線の集りは、スペクトルの拡がりとして観測される。吸収線全体の形は、吸収線のヒストグラムを反映して決まる。このことは、吸収線形の解析から、そのヒストグラムを与える I C 原子変位がわかり、変調された結晶構造を知ることができる。現在までに、磁気共鳴法により、I C 相の確認や温度とともに変る I C 構造の研究、相転移に関する臨界現象の研究が行なわれている。

§ 3 吸収波形の理論

I C 相における共鳴波数 ν を、微少原子変位 ν の巾で展開する。

$$\nu = \nu_0 + a_1 \nu + \frac{1}{2} a_2 \nu^2 + \dots \quad (3, 1)$$

変位 ν は、一次元的 I C 変調波による一般化原子変位で、

$$\nu = \nu_0 \cos \phi(z) \quad (3, 2)$$

と書く。z は変調波の波数ベクトル方向である。変位と共鳴周波数との関係は、ESR, NMR, NQR で、それぞれ異なっており、(3, 1) の係数 a_i は、スピンの周りの対称性や、変調波と静磁場との相対的方向に依存する。今は a_i をパラメーターとしておく。(3, 2) を (3, 1) に代入すると、

$$\nu = \nu_0 + \nu_1 \cos \phi(z) + \frac{1}{2} \nu_2 \cos^2 \phi(z) + \dots \quad (3, 3)$$

こうして空間的な変調を共鳴周波数の変化に置き換える。前に述べたように、分布したスペクトルの全体の形 $F(\nu)$ は、ヒストグラムの分布密度 $\rho(\nu)$ に関係していて、

$$F(\nu) = \int \rho(\nu_c) S(\nu - \nu_c) d\nu_c \quad (3, 4)$$

$$\rho(\nu) = N \cdot |d\nu/dz|^{-1} \dots \quad (3, 5)$$

$S(\nu)$ は単一吸収線の固有な線形で、普通 Gaussian か Lorentzian で近似する。N は単位長さの体積あたりのスピン数である。(3, 4) 式が、一次元 I C 変調構造における吸収線形の基本式である。

(3, 5) の $d\nu/dz$ は、(3, 3) より

$$\frac{d\nu}{dz} = -(\nu_1 + \nu_2 \cos \phi + \dots) \sin \phi \frac{d\phi}{dz} \quad (3, 6)$$

$d\nu/dz \rightarrow 0$ のとき、スペクトルが発散的にピークを示す。それは、

$$(i) \sin \phi = 0 \quad (3, 7)$$

$$(ii) \nu_1 + \nu_2 \cos \phi + \dots = 0 \quad (3, 8)$$

(iii) $d\phi(z)/dz = 0$ (3, 9)

(i)は $\cos\phi(z) = \pm 1$ の所で, ピークになる。(edge singularity)

(ii)は, $|v_2| \geq |v_1| (v_3, \dots = 0)$ とき成立する。

(iii)は, (1) $\phi = k_1 z + \Delta\phi$ (線型関数) のときは成立しない。

(2) $\phi = \phi(z)$ (非線型関数) のとき成立する可能性がある。

次の章で, (iii)の二つの場合を取り扱う。

§ 4 平面波的 IC 構造模型と測定

4. 1 平面波近似

位相 $\phi(z)$ を, IC変調波数を k_1 と書いて,

$$\phi(z) = k_1 z + \Delta\phi \text{ (4, 1)}$$

と擦る。これは結晶が, $v = v_0 \cos(k_1 z + \Delta\phi)$ なる変位をした構造になっているモデルである。

この近似で吸収線形は, (3, 5) で $S(v) = \delta$ (デルタ関数) とすると, $F(v) \propto \rho(v) \propto$

$|dv/dz|^{-1}$ であるので, 簡単に $v_2, \dots = 0$ とすると,

$$F(v) \propto (1 - X^2)^{-1/2} \quad (X \equiv (v - v_0)/v_1 = \cos \phi) \text{ (4, 2)}$$

この $F(v)$ は図 3(b) の理論曲線である。 $F(v) \rightarrow \infty$ となる $X = \pm 1$ は, (3, 7) の case (i) にほかならない。そのピーク周波数は,

$$v_{\pm} = v_0 \pm v_1 \quad (X = \pm 1) \text{ (4, 3)}$$

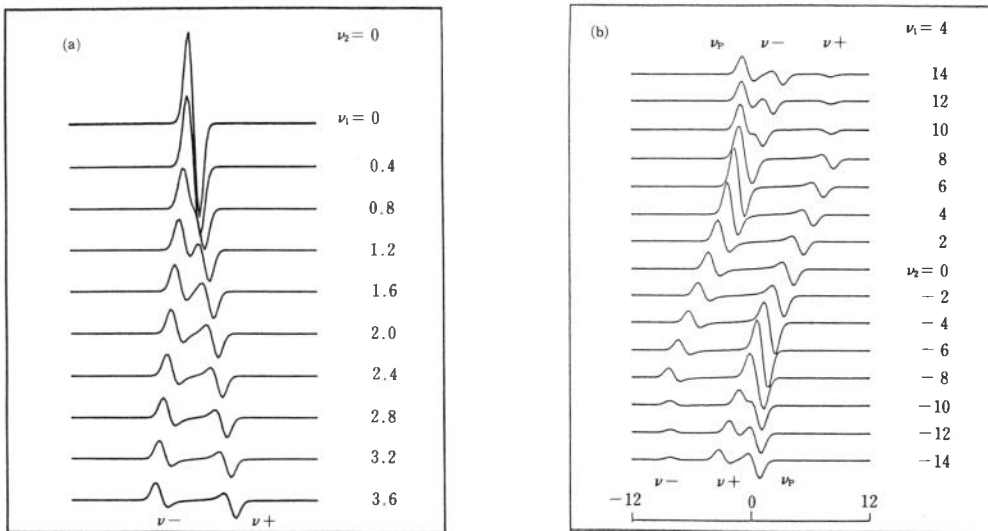


図 4 平面波変調下における共鳴吸収スペクトル

(a) v_1 による変化 ($v_2 = v_3 = \dots = 0$)。 (b) v_2 による変化 ($v_1 = 4$)。 v_0 は条件 (3, 8) による吸収線。この形は, 後に示す測定スペクトルとの比較を考えて, 吸収線形の一次微分 $dF(v)/dv$ で表わした。

ところで、変位 $\nu = u_0 \cos \phi$ で、 $u_0 = c(T_1 - T)^\beta$ (T : 温度, T_1 : IC 転移温度, β : 臨界指数) と書くと、ピーク ν_1 間の間隔 $\Delta \nu$ は、次の温度変化をする。

$$\Delta \nu = \nu_+ - \nu_- = 2 \nu_1 \propto (T_1 - T)^\beta \quad (4, 4)$$

この式から、 $\Delta \nu$ の温度依存性より、相転移の臨界指数 β が得られる。

図 4 に、(3, 4) に従って、 ν_1, ν_2 の大きさを変えて、吸収線形をシミュレートして示す。

4. 2 ESR, NMR, NQR 測定

IC 相を意識して磁気共鳴の測定を最初に行なったのは、1976年 Berthier らの $2H-NbSe_2$ の Se-NMR³⁾ である。その後 1978年 Rb_2ZnCl_4 の Cl-NQR⁴⁾, 1980年 Rb_2ZnCl_4 の NMR²⁾, TSHD[†] の ESR⁵⁾ などが続いた。しかし今から振り返れば、既に 1970年の、 K_2SeO_4 の強誘電相転移を発見した Aiki の論文⁶⁾ に、IC 相を特徴づけるスペクトルが載っている。現在までには、 K_2SeO_4 系結晶⁷⁻¹³⁾, $NaNO_2$ ¹⁴⁾, $RbH_3(SeO_3)_2$ ¹⁵⁾, $Sr_2Nb_2O_7$ ¹⁶⁾, NH_4HSeO_4 ¹⁷⁾ で測定がされている。

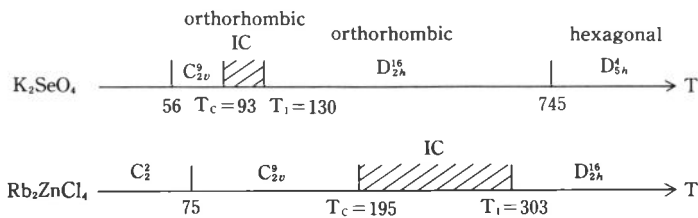


図 5 K_2SeO_4 と Rb_2ZnCl_4 の相転移

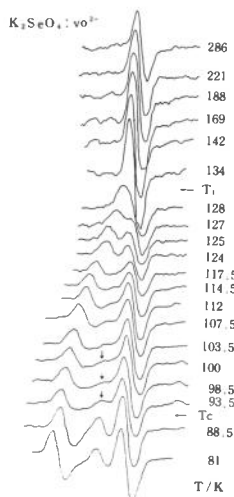


図 6 $K_2SeO_4 : VO^{2+}$ の ESR の温度変化⁷⁾
矢印はディスコメンシュレート構造を反映する吸収

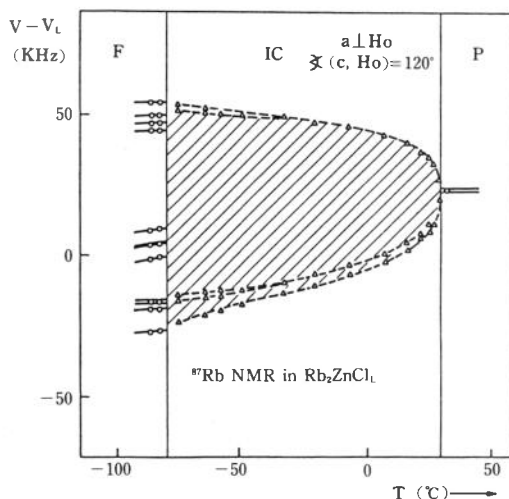


図 7 $Rb_2ZnCl_4 : Rb$ の NMR の温度変化²⁾
 Δ 印は吸収のピークを示す。

† Bis(p-toluene Sulfonate) Ester of 2,4-Hexadiyne-1,6-Diol

K_2SeO_4 と Rb_2ZnCl_4 は isomorphous な結晶構造をして、図5のように、相似た逐次相転移をする。図の斜線の温度範囲で I C 相であり、 T_c 以下の相 (C_{2v}^2) では、結晶の c 軸の格子定数が T_1 以上の相 (D_{3d}^{15}) のその3倍になるコメンシュレート相 (C相と略す) になる。図6に K_2SeO_4 の ESR の温度変化を、図7に Rb_2ZnCl_4 の Rb-NMR の温度変化を示す。 K_2SeO_4 の ESR において吸収するものは、共鳴用プローブとして結晶に混入した微量の VO^{2+} イオンである。測定の技術的理由のため吸収の微分曲線で表わしている。吸収線は I C 相に入ると拡がり始め、温度が下がるにつれて両端の間隔は大きくなり、C相へ転移すると、コメンシュレート構造に対応した吸収線に変わる。

転移点 T_1 近傍の I C 相のスペクトルを解析した結果結晶は4.1で述べたような平面波的に変調された構造をしてることが明らかになった。(3, 4)を利用し、 ν_1, ν_2 を fitting パラメータにし、平面波近似で計算した結果は、測定曲線によく合う (図8)。

fitting から得られたパラメータ ν_1, ν_2 の温度変化や、(4, 4)式から、相転移の臨界指数 β を求めた。結果は Rb_2ZnCl_4 : $\beta=0.36^{11,16}$, Rb_2ZnBr_4 : 0.35^{19} , $RbD_3(SeO_3)_2$: 0.34^{15} , $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$: 0.35^{13} 。この値は X 線回折、中性子

回折、超音波、ブリリュアン散乱実験の結果とよく一致する²⁰⁻²⁸。これらの結晶が 3d n=2 Heisenberg ($\beta=0.35$) 模型¹⁹がよく合う系であると考えられる。以上で I C 相は転移点 T_1 近くの温度領域では平面波の変位が生じた構造になっていると考えて良いことがわかった。しかし転移点 T_c に近い領域では平面波近似は良くないことを次章で見る。

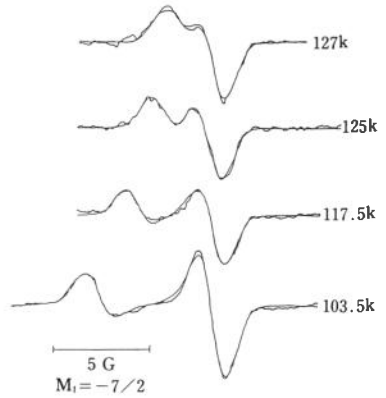


図8 $K_2SeO_4 : VO^{2+}$ の ESR⁷⁾
滑らかな曲線は平面波近似による計算。

§ 5 ディスコメンシュレート構造

I C - C 相転移点 T_c に近くなると、吸収線の中に新しい吸収ピークが発生して来る。図6の矢印や図9の矢印で示したピークがそれであり、C相へ転移した後、C相構造における吸収線になる。これは、 T_c に近い I C 相では、結晶内に局部的に C 相構造になった領域が生まれている証拠と考えられている。このような結晶構造を、ディスコメンシュレート構造 (DC構造) と呼ぶ。この時 I C 変調波は平面波から、高調波を含んだ形に変わっていて、回折実験を行なえば高次のサテライトが観測され²⁸⁾、磁気共鳴では新しい吸収線があらわれる。この

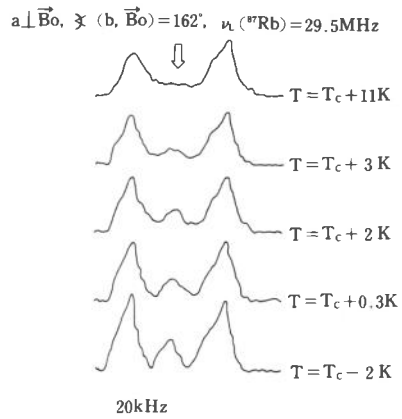


図9 T_c 近傍の Rb_2ZnBr_4 の Rb-NMR¹⁹⁾

吸収線は、 $\phi(z)$ が z の非線型関数になり、(3, 9) (iii) $d\phi/dz=0$ を満足する場合にあたる。

5. 1 IC-C相転移の現象論

関数 $\phi(z)$ は、最初に McMillan²⁹⁾が近似式を提案し、その後は多分に直感的に sine-Gordon方程式の解を使っている。この節では、ランダウ流現象論から、関数 ϕ を導びき出す。

IC-C相転移の現象論は、Levanyuk & Sanikov³⁰⁾や Ishibashi & Dovřák³¹⁾によって展開された。ここでは Ishibashi ら^{32,33)}による K_2SeO_4 ($D_{2h}^{16} \leftrightarrow IC \leftrightarrow C_{2v}^2$; $c \leftrightarrow 3c$) の理論を使う。この系を記述する熱力学ポテンシャル関数は³²⁾

$$f(z) = \frac{1}{2} \alpha Q Q^* + \frac{1}{4} \beta (Q Q^*)^2 + \frac{1}{6} \gamma_1 (Q Q^*)^3 - \frac{1}{12} \gamma_2 (Q^6 + Q^{*6}) + \frac{1}{2\chi_0} P^2 + \xi_1 P (Q^3 + Q^{*3}) + \zeta_1 P^2 Q Q^* + \frac{1}{2} c_0 u^2 + i \xi_2 u (Q^3 - Q^{*3}) + \zeta_2 u^2 Q Q^* + i \frac{\delta}{2} (Q^* \frac{dQ}{dz} - Q \frac{dQ^*}{dz}) + \frac{\kappa}{2} \frac{dQ}{dz} \frac{dQ^*}{dz} \dots (5, 1)$$

ここで転移パラメータ Q は、波数ベクトル $(0, 0, 2\pi/3c)$ における Λ_2 表現に属する。 $P(z)$ は a 軸方向の局所分極、 $u(z)$ は局所歪み u_{ac} である。 Q, P, u について、 $F = \int f(z) dz$ を最小にする状態が実現すると考えると、 P, u については、

$$P = -2 \xi_1 / (1/\chi_0 + 2\zeta_1 Q_0^2) \cdot Q_0^3 \cos 3\theta(z) \dots (5, 2)$$

$$u = 2 \xi_2 / (c_0 + 2\zeta_2 Q_0^2) \cdot Q_0^3 \sin 3\theta(z) \dots (5, 3)$$

という条件が求まる。 $Q = Q_0 \exp(i\theta(z))$ と変換した。さらに Q の位相変調近似 ($dQ_0/dz=0$) を取ると、 $\theta(z)$ は次の Euler 方程式を満足しなければならない。

$$\kappa d^2\theta/dz^2 = \gamma_2' \sin 6\theta \dots (5, 4)$$

$$\gamma_2' = \gamma_2 + 6 \xi_1^2 / (1/\chi_0 + 2\zeta_1 Q_0^2) - 6 \xi_2^2 / (c_0 + 2\zeta_2 Q_0^2)$$

(5, 4)は sine-Gordon 方程式であり、その解は良く知られた第1種楕円積分で表わされる。

$$\int_0^{\theta} \frac{dt}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 t}} = az \dots (5, 5)$$

ここで $a^2 = 6 |\gamma_2'| / Q_0^4 / \kappa k^2$, $3\theta = \text{am} z - \frac{\pi}{2}$ ($\gamma_2' > 0$) 又は $3\theta = \text{am} z$ ($\gamma_2' < 0$), k ($0 \leq k \leq 1$) は積分定数である。

図10に関数 $\theta(z)$ を示す。 θ は積分定数 k に応じて、直線的 ($k \rightarrow 0$) になったり、階段的 ($k \rightarrow 1$) になったりする。直線の極限が、前の章の平面波の変調構造である。

分極 P は、 $P = P_0 \cos 3\theta$ (5, 2) であるので空間的に変化する。 $\gamma_2' > 0$ の場合を考えると

$$P = \pm P_0 \quad (\theta(z) = \frac{\pi}{3} m) \dots (5, 6)$$

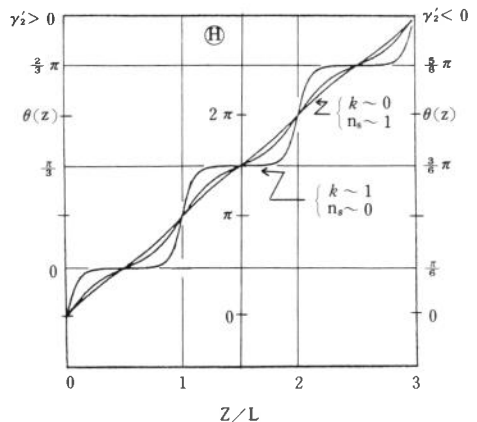


図10 位相関数 $\theta(z)$ 。Lは DC-DC 間距離 (5・8)。

$$P = 0 \quad (\theta(z) = \frac{\pi}{3}(m + \frac{1}{2})) \dots\dots\dots (5, 7)$$

θ が階段状関数の場合、図10を見ると階段の踏面 (tread) が、(5, 6)に対応し、蹴込 (raiser) が、(5, 7)に対応する。(5, 6)の所は分極の存在する所、すなわち強誘電相的領域である。 $k \rightarrow 1$ につれて、(5, 6)の領域 (tread) は広がり、(5, 7)の領域 (raiser) は狭くなる。この θ の急激に変わる raiser 領域をディスコメンシュレーション (DC) という²⁹⁾。簡単に言えば、一次元DC構造とは、強誘電体のC相構造とDCとがサンドイッチ状に並んだ構造と理解できる。図11に概念的なDC構造を示す。(a)図は平面波的IC構造($k \rightarrow 0$)、(b)はDC構造である。実際の結晶では、IC相内で温度を下げるにつれて、(a)図から(b)図へ移ると考える。

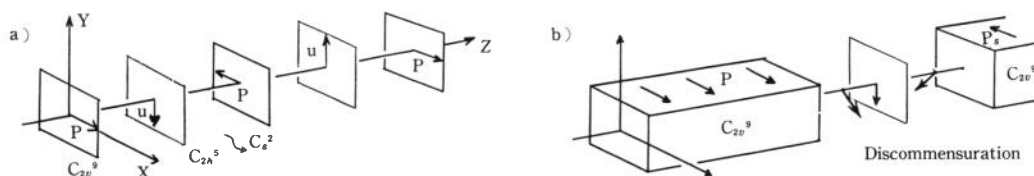


図11 (a)平面波的IC構造。(b) DC構造。

10図の横軸は、結晶の空間座標 z をDC-DC間の距離 L を単位に取った。

$$L = 2K(k)/a = (2\pi/3|\gamma_2|Q_0^4)^{1/2} kK(k) \dots\dots\dots (5, 8)$$

$K(k)$ は、第1種完全楕円積分である。($K(0) = \frac{\pi}{2}$, $K(1) = \infty$)

K_2SeO_4 のIC相の変調波の平均波数を、しばしば $k_1 = (\frac{1}{3} - \delta) \cdot 2\pi/c$ と書く。この δ は、

$$\delta = c/6L \dots\dots\dots (5, 9)$$

DC領域の幅を W_s とすると、

$$W_s = \pi/a \dots\dots\dots (5, 10)$$

DC領域を位相ソリトンと呼ぶこともあるが、この領域の体積密度 (ソリトン密度) n_s は

$$n_s = W_s/L = \pi/2K(k) \dots\dots\dots (5, 11)$$

5, 2 DC構造における磁気共鳴吸収：理論

(3, 6)の $\phi(z)$ は、(5, 4)の $\theta(z)$ と次のように結び付く。

$$\phi(z) = k_c z + \theta(z) + \Delta\phi \quad (z = 0, c, 2c, \dots) \dots\dots\dots (5, 12)$$

k_c はC相の波数で、 K_2SeO_4 では $k_c = 2\pi/3c$ 。 $\Delta\phi$ は初期位相。この $\phi(z)$ を(3, 6)に代入して、DC構造における吸収線形が計算できる。DC領域の吸収はスペクトルの拡がった部分となり、DC領域に挟まれたC相領域が図9で新しく生まれた吸収線に対応する。

三格子ごとの格子 ($z = 0, 3, 6, \dots$) を取り出して、グループ分けすると、 $\phi(z)$ は

$$\phi_0(z) = \theta(z) + \Delta\phi \quad (z = 3n) \dots\dots\dots (5, 13a)$$

$$\phi_1(z) = \theta(z) + \Delta\phi + \frac{2}{3}\pi \quad (z = 3n+1) \dots\dots\dots (5, 13b)$$

$$\phi_2(z) = \theta(z) + \Delta\phi + \frac{4}{3}\pi \quad (z = 3n+2) \dots\dots\dots (5, 13c)$$

θ のある踏面 (tread) では、近似的に z によらず、 $\theta(z) = \pi/3 \cdot m$ である。その時変位は

$$v_0(m=1) = v_0 \cos\left(\frac{\pi}{3} + \Delta\phi\right) = v_A \quad (z = 3n) \dots\dots\dots (5, 14 a)$$

$$v_1(m=1) = v_0 \cos(\pi + \Delta\phi) = v_B \quad (z = 3n+1) \dots\dots\dots (5, 14 b)$$

$$v_2(m=1) = v_0 \cos\left(\frac{5}{3}\pi + \Delta\phi\right) = v_C \quad (z = 3n+2) \dots\dots\dots (5, 14 c)$$

原子の変位はすべてこの三つの変位に帰する。これが三倍超周期のC相における変位である。次の踏面 ($m=2$) では、変位は

$$v_0(m=2) = -v_C, \quad v_1 = -v_A, \quad v_2 = -v_B \dots\dots\dots (5, 15)$$

この領域は、変位が反対になっていて、反対向きの分極 ($-P$) をもつドメインである。 $m=3$ の領域では

$$v_0 = v_B, \quad v_1 = v_C, \quad v_2 = v_A \dots\dots\dots (5, 16)$$

(5, 14)と比べて、ちょうど1格子ずれているが、同じ変位をもつ。結局C相的領域からは、 $\pm v_A, \pm v_B, \pm v_C$ の6種の変位に応じた吸収線が生まれる。図12に n_s を変えて吸収線を計算した。図13に $\Delta\phi$ の変化に対する吸収線の変化を計算した。

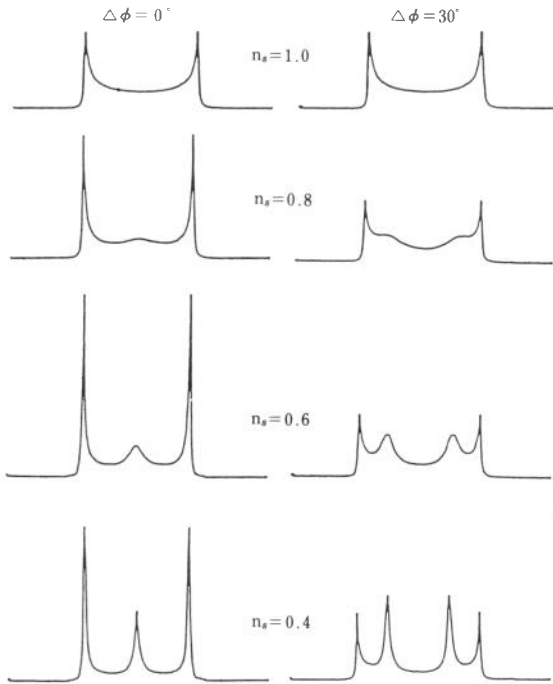


図12 ソリトン密度 n_s に対する吸収線変化³⁴⁾

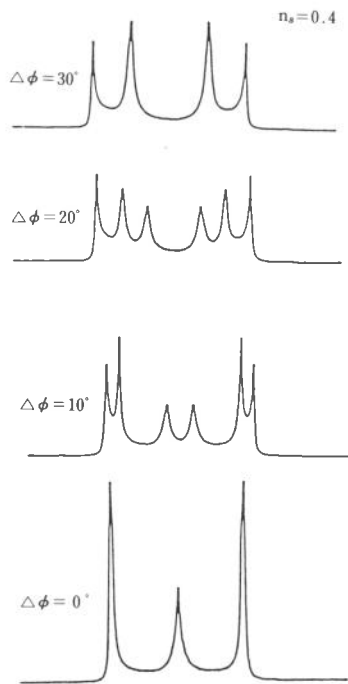


図13 $\Delta\phi$ に対する吸収線変化³⁴⁾

以上DC構造の磁気共鳴吸収の解析理論を誘電体の相転移の現象論から導びいた。従来の理論では³⁵⁾、相転移が三倍超格子構造へ転移の場合であれば、 $p=3$ として、(5, 4)の sine-Gordon 方程式の右辺の \sin 関数が $\sin p\theta$ となっていて、この論文の $\sin 2p\theta$ と明白な違いがある。これは、理論の中に誘電的分域を繰り込んでいるかどうかの違いでもあるが、位相 θ と ϕ を混同している

ためである。

5. 3 DC構造における磁気共鳴吸収：実験

転移点 T_c に近づくと図9のように明確にDC構造の発生を示す吸収ピークが発生するのは、 K_2SeO_4 ^{36,37}, Rb_2ZnCl_4 ¹⁸, Rb_2ZnBr_4 ¹⁹, $(NH_4)_2BeF_4$ ¹²で観測されている。しかし他の結晶でも、 T_c の近傍ではDC構造になっていると予想できる。吸収ピークの高さや吸収曲線のfittingから、ソリトン濃度 n_s を求め、温度に対する依存性を得た。図14は K_2SeO_4 ³⁷, 図15は Rb_2ZnCl_4 ³⁸の測定結果である。

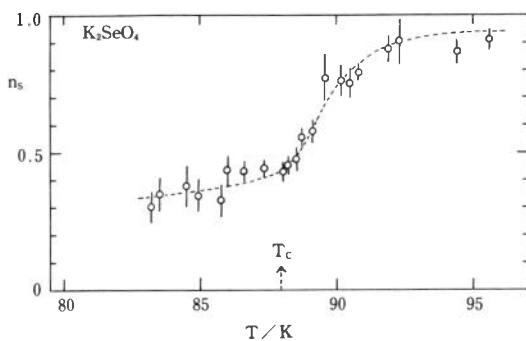


図14 K_2SeO_4 の n_s の温度依存性

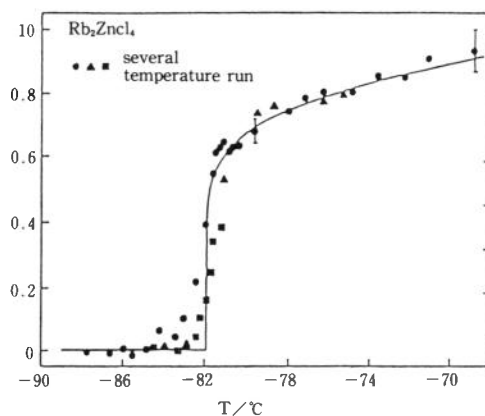


図15 Rb_2ZnCl_4 の n_s の温度依存性

n_s の温度変化は、理論的には、古典論では $n_s \propto -\ln^{-1}t$ ($t = (T - T_c)/T_c$)³⁹ という依存性が知られている。Natterman⁴⁰ は $n_s \propto t^{1/2}$ という結果を計算した。しかしその後、三次元ゆらぎを取り入れた Fisher & Fisher⁴¹ と Natterman⁴² の理論があらわれた。その結果は古典論の式と一致する。実験結果はどちらの結論と一致するかは非常に微妙であり明確に断定できないが、図15の結果は対数関数であり、Fisher らの理論と一致する。現在の所まだ結論が確立していないが、DC構造が直接的に観察できる点から考えると、遠からず明解な測定結果が得られるだろう。

§ 6 む す び

磁気共鳴吸収による結晶のIC構造の測定と解析法を述べた。X線回折法と比較すると、回折測定でIC相を同定するためには、変調波数がコメンシュレート波数からできるだけ大きくずれていることが望まれるのに対し、磁気共鳴法ではそのずれは存在すれば小さくても可能であるという特徴がある。DC構造の現象論では、IC変調波の位相にのみ変調を考えたが、振幅の変調も考えることはできる。実験からは、まだ振幅変調の効果は観測されていないが興味ある問題である。現在問題となっている、IC-C相転移の際、結晶中に含まれている不純物や格子欠陥によるDC構造の移動に対する pinning 効果の取り扱いも今後に残されている。

参 考 文 献

- 1) M. Iizumi, J.D. Axe, G. Shirane and K. Shimaoka : Phys. Rev. B15 (1977) 5392.
- 2) R. Blinc, S. Južnič, U. Rutar, J. Selinger, and S. Žumer : Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 609.
- 3) C. Berthier, D. Jerome, P. Molinie and J. Rouxel : Solid State Commun. 19 (1976) 131.
- 4) A.K. Moskalev, I. A. Belobroba, I. P. Aleksandrova, S. Sawada and Y. Shiroishi : Phys. Status Solidi (a) 50 (1978) K157.
- 5) M. Fukui, S. Sumi, I. Hatta and R. Abe : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L559.
- 6) K. Aiki : J. Phys. Soc. Jpn. 29 (1970) 379.
- 7) M. Fukui and R. Abe : Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L533.
- 8) R. Blinc : Phys. Rep. 79 (1981) 331.
- 9) R. Blinc, V. Rutar, J. Selinger, and S. Žumer, Th. Rasing, I. P. Aleksandrova : Solid State Commun. 34 (1980) 895.
- 10) S. Plesko, R. Kind, and H. Arend : Phys. Stat. Solid. (a) 61 (1980) 87.
- 11) M. Pezeril, J. Emery and J. C. Fayet : J. Physique Lett. 41 (1980) L-499.
- 12) R. Blinc, V. Rutar and F. Milia : Phys. Rev. B23 (1981) 4577.
- 13) K. Tsuchida, S. Imaizumi, R. Abe and I. Suzuki : J. Phys. Soc. Jan. 51 (1982) 2199.
- 14) I.P. Aleksandrova, R. Blinc, B. Topic, S. Žumer, and A. Rigamonti : Phys. Stat. Solid. (a) 61 (1980) 95.
- 15) R. Blinc, M. I. Burzar, B. Lozar. and B. Topič : Phys. Rev. B26 (1982) 6159.
- 16) Y. Akishige, T. Kubota and K. Ohi : J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 1290.
- 17) I.P. Aleksandrova, O. V. Rosanov, A.A. Suknousky and Yu. N. Moskvich : Phys. Lett. 95A (1983) 339.
- 18) R. Blinc, V. Rutar, B. Topič F. Milia, I. P. Aleksandrova, A. S. Chaves and R Gazzinelli : Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1406.
- 19) V. Rutar, F. Milia, B. Topič, R. Blinc, and Th. Rasing : Phys. Rev. 25 (1982) 281.
- 20) C.F. Majkrzak, J. D. Axe, and A.D. Bruce : Phys. Rev. B22 (1980) 5278.
- 21) H. Hoshizaki, A. Sawada, Y. Ishibashi, T. Matsuda and I. Hatta : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L324.
- 22) H.G. Unruh, W. Eller and G. Kirf : Phys. Status Solidi (a) 55 (1979) 173.
- 23) M. Cho and T. Yagi : J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 543.
- 24) K. Gesi and M. Iizumi : J. phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 697.
- 25) A. Lopez-Echarri, M. J. Tello, P. Gili, E. H. Bocanegra and J. Fernandez : Ferroelectrics 26 (1980) 695.
- 26) T. Matsuda and I. Hatta : J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 157.
- 27) J. de Pater and C. van Dijk : Phys. Rev. B18 (1978) 1281.
- 28) S.R. Andrews and H. Mashiyama : J. Phys. C16 (1983) 4985.
- 29) W.L. McMillan : Phys. Rev. B14 (1976) 1496.
- 30) A.P. Levanyuk and D. G. Sannikov : Sov. Phys. - Solid State 18 (1976) 245.
- 31) Y. Ishibashi and V. Dvořák : J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 32.
- 32) Y. Ishibashi, J. Sugiyama and A. Sawada : J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2500.
- 33) Y. Ishibashi : J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1220.
- 34) R. Blinc, P. Prelovšek and R. Kind : Phys. Rev. B27 (1983) 5404.
- 35) R. Blinc, I. P. Aleksandrova, A. S. Chaves, F. Milia, V. Rutar, J. Seliger, B. Topič and S. Žumer : J. Phys. C15 (1982) 547.
- 36) A.S. Chaves, R. Gazzinelli and R. Blinc : Solid State Commun. 37 (1981) 123.
- 37) M. Fukui and R. Abe : J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3942.
- 38) E. Schneider : Solid State Commun. 44 (1982) 885.

- 39) A.D. Bruce, R. A. Cowley and A.F. Murray : J. Phys. C11 (1978) 3591.
- 40) T. Nattermann : J. Phys. C13 (1980) 1265.
- 41) M. Fisher and D. Fisher : Phys. Rev. B25 (1982) 3192.
- 42) T. Nattermann : J. Physique 43 (1982) 631.