

超イオン導電体の相転移 I

—非調和調振動の影響—

川崎医科大学 物理学教室

近藤 芳朗

(昭和57年9月11日受理)

Phase Transition of Superionic Conductor I

—Effect of Anharmonicity—

Yoshiro KONDO

Department of Physics, Kawasaki Medical School,

Kurasiki 701-01, Japan

(Received on Sept 11, 1982)

概 要

超イオン導電体のモデルとして、枠組イオンを非調和振動子、可動イオンを格子気体とし、これらのイオンは互いに相互作用をしているモデルを採用した。このモデルに対して近似的な自由エネルギーを分子場近似の試行ハミルトニアンのもとにチャブリコフ-ファインマンの変分原理によって求めた。この結果得られた系の熱力学的性質を支配する状態方程式は非調和振動子の平均振幅 (\bar{u}) と可動イオンの超イオン導電相の席を占める割合 (N) とに関する連立の超越方程式となった。 \bar{u} に対して高温近似を採用することによって種々のパラメータについて方程式を数値的に解いた。その結果、1つの可動イオンの占めうる超イオン導電相の席の数、相互作用の強さ及び非調和性の度合などの増加は可動イオン系の相転移を生じさせやすくし、またこれらの相乗効果は2つの T_c を与えるなど系に複雑な影響を及ぼすことがわかった。

Abstract

We proposed a model of superionic conductors in which each ion is an anharmonic oscillator and each mobile ion is a lattice gas, and cage ions and mobile ions interact each other. An approximate free energy of the system considered is obtained by the variational principle of Tyabrikov-Feynman with meanfield Hamiltonian. As a result of this, it is found that state equations become the coupled transcendental equations. These equations are solved numerically for the various cases by adopting the high temperature approximation for \bar{u} . These numerical results show that the more the number of sites corresponding to the super ionic phase, the coupling constant between the cage ions and the mobile ions, or the anharmonicity of the cage ions is increased, the more easily the system change into the superionic phase, and coupled effects of these parameters have complicated influence on the critical phenomena such as the system has two transition points.

§1. 序

超イオン導電体は種々の型の相転移を示すことが実験的にわかっている。このような種々の型の相転移を一つのモデルで統一的に理解するために、二副格子模型を提出した。〔1〕このモデルでは可動イオン、枠組イオンは互いに相互作用をしている二種類の格子気体として扱われていて、その特徴は枠組イオンも相転移を起しうることである。我々はこのモデルを分子場近似の範囲内で取扱ひ、その結果、種々の型の相転移を得た。しかし、枠組イオンを格子気体として扱うのは少々乱暴ではある。そこでこの論文では、枠組イオンのもう少し詳細な現実性を考慮して可動イオン系の相転移について論じることにする。すなわち、枠組イオンは定められた格子点のまわりで非調和振動をしていて、この非調和性の可動イオン系の相転移への影響について論ずる。

§2. モデル

系は N_i 個の等価なセルから成り、各セルには枠組イオンの占める席 (site) 1 個と可動イオンの占める席が $g_N (\geq 2)$ 個用意されている。枠組イオンは与えられた席のまわりを振動する非調和振動であるとし、可動イオンは格子気体であるとする。可動イオン用の席のうち g_0 個は低温相用の、残りの $g_1 = g_N - g_0$ 個は高温相用の席とし、かつ低温相用の席を 1 つのセル内で占めうるイオンの総数は高々 1 個とする。高温相用の席についてはイオンは自由に占めうるものとする。

§3. ハミルトニアン

我々のモデルでのハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = \sum_j \frac{P_j^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} V^{MM}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) + \sum_{i\alpha,j} V^{NM}(\mathbf{r}_{i\alpha^0} - \mathbf{r}_j) N_{i\alpha} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha,i'\alpha'} V^{NN}(\mathbf{r}_{i\alpha^0} - \mathbf{r}_{i'\alpha'^0}) N_{i\alpha} N_{i'\alpha'} \quad (1)$$

ここに、 m_0 , P_j , \mathbf{r}_j はそれぞれ枠組イオンの質量、運動量、瞬時的な位置ベクトルを表し、 $\mathbf{r}_{i\alpha^0}$, $N_{i\alpha}$ はそれぞれ可動イオン系の i 番目のセルの α 番目の席の位置ベクトルと占有演算子を表す。 V^{MM} , V^{NM} , V^{NN} はそれぞれ枠組イオン同志間の、枠組イオンと可動イオン間の、可動イオン同志間の相互作用である。枠組イオンの席の位置ベクトル \mathbf{r}_j^0 と変位 \mathbf{u}_j 及び \mathbf{r}_j との間には $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^0 + \mathbf{u}_j$ の関係があるので(1)を \mathbf{u}_j で展開することができる。その結果、系の特別な対称性のもとでは(1)は次式に帰着される。

$$H = \sum_j \left[\frac{P_j^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 \mathbf{u}_j^2 + r_j \mathbf{u}_j^3 \right] + \sum_{j\alpha,j} \lambda_{j\alpha,j} \mathbf{u}_j \cdot N_{i\alpha} \\ + \sum_{i\alpha} \epsilon_{i\alpha} N_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha,i'\alpha'} V_{i\alpha,i'\alpha'}^{NN} N_{i\alpha} N_{i'\alpha'} \quad (2)$$

ここに、 ω_0 , r_j , $\lambda_{i\alpha,j}$, $\varepsilon_{i\alpha}$ は相互作用に由来するパラメーターである。

§4. 変分原理

ハミルトニアン(2)に対する第1近似の自由エネルギー F_1 を Tyabrikov-Feynman の変分原理〔2〕,〔3〕で求める。trial Hamiltonian を

$$H_0 = \sum_j \left[\frac{P_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 (u_j - \bar{u}_j)^2 \right] + \sum_{j\alpha} h_{i\alpha} N_{i\alpha} \quad (3)$$

と置く。ここで、 m_j , ω_j , \bar{u}_j , $h_{i\alpha}$ は変分原理によって定められるべきパラメータである。第1近似の自由エネルギー F_1 は次式のように求まる。

$$\begin{aligned} F_1 = & \sum_j \left[\frac{P_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \langle u_j^2 \rangle_0 + r_j \langle u_j^3 \rangle_0 \right] + \sum_{i\alpha, j} \lambda_{i\alpha, j} \langle u_j \rangle_0 \langle N_{i\alpha} \rangle_0 \\ & + \sum_{i\alpha} \varepsilon_{i\alpha} \langle N_{i\alpha} \rangle_0 + \sum_{i\alpha, i'\alpha'} V_{i\alpha, i'\alpha'}^{NN} \langle N_{i\alpha} \rangle_0 \langle N_{i'\alpha'} \rangle_0 \\ & + \sum_j \left\{ k_B T \ln \left[\sinh \left(\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right) \right] - \frac{\hbar \omega_j}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right) \right\} \\ & + k_B T \sum_{i\alpha} \left[\langle N_{i\alpha} \rangle_0 \ln \langle N_{i\alpha} \rangle_0 + (1 - \langle N_{i\alpha} \rangle_0) \ln (1 - \langle N_{i\alpha} \rangle_0) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

変分パラメータ m_j , ω_j , \bar{u}_j , $h_{i\alpha}$ は F_1 を最小にすることから定まる。その結果、

$$\textcircled{1} \quad m_j = m_0 \quad (5)$$

$$\textcircled{2} \quad \omega_j^2 = \omega_0^2 + (6r_j/m_0)\bar{u}_j \quad (6)$$

$$\textcircled{3} \quad \bar{u}_j = - \frac{3r_j \langle Q_j^2 \rangle_0 + \sum_{i\alpha} \lambda_{i\alpha, j} \langle N_{i\alpha} \rangle_0}{m_0 \omega_0^2 + 3r_j \bar{u}_j} \quad (7)$$

$$\textcircled{4} \quad \sum_{i'\alpha'} V_{i\alpha, i'\alpha'}^{NN} \langle N_{i'\alpha'} \rangle_0 + \varepsilon_{i\alpha} + \sum_j \lambda_{i\alpha, j} \bar{u}_j = \mu + k_B T \ln \left(\frac{1 - \langle N_{i\alpha} \rangle_0}{\langle N_{i\alpha} \rangle_0} \right) \quad (8)$$

をうる。ここに、 $Q_j = u_j - \bar{u}_j$ であり、 u は条件 $\sum_{i\alpha} \langle N_{i\alpha} \rangle_0 = N_i$ のもとで F_1 の変分をとることから導入されたラグランジュの未定係数である。可動イオン系の相転移は④で支配されるが $\lambda_{i\alpha, j}$ を通じて枠組イオンの影響を受けていることがわかる。

以下では系は並進対称性を有し、 $g_0 = 1$, $g_1 = g$ である場合について考える。このとき、添字 i , j は省くことができる。すなわち、 $\alpha = 0, 1$ に対して

$$\begin{aligned} \langle N_{i\alpha} \rangle_0 &= \langle N_\alpha \rangle_0, \quad r_j = r, \quad \varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_\alpha, \quad \bar{u}_j = \bar{u}, \\ \langle Q_j^2 \rangle_0 &= \langle Q^2 \rangle_0, \quad \sum_j \lambda_{i\alpha, j} = \lambda_\alpha, \quad \sum_{i'\alpha'} V_{i\alpha, i'\alpha'}^{NN} = V_{\alpha\alpha'}, \end{aligned}$$

である。高温相用の席を占めるセルあたりの可動イオンの割合 N は、 $N = \sum_{\alpha=0,1} \langle N_\alpha \rangle_0$ で与えられるがこれを用いると③, ④は

$$\bar{u} = - \frac{3r \langle Q^2 \rangle_0 + \lambda_0 + (\lambda_1 - \lambda_0)N}{m_0 \omega_0^2 + 3r\bar{u}}, \quad (9)$$

$$\tilde{a}_N(N, T) \cdot N - \tilde{b}_N(N, T) = k_B T \ln \frac{N^2}{(1-N)(g-N)}, \quad (10)$$

となる。ここで $\tilde{a}_N(N, T)$, $\tilde{b}_N(N, T)$ は共に N と T の関数で

$$\tilde{a}_N(N, T) = a_N + \frac{(\lambda_1 - \lambda_0)^2}{m_0 \omega_0^2 + 3r\bar{u}},$$

$$\tilde{b}_N(N, T) = b_N - \frac{\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_0)}{m_0 \omega_0^2 + 3r\bar{u}},$$

$$a_N = V_{10} - V_{00} + V_{01} - V_{11},$$

$$b_N = \epsilon_1 - \epsilon_0 + V_{10} - V_{00},$$

で与えられる。(9), (10)は \bar{u} , N を求めるための基礎方程式である。

§ 5. 結 果

前節で得た基礎方程式は連立の超越方程式であるので一般的に解くことは難しい。以下では特別な場合について論ずる。

(i) $\lambda_0 = \lambda_1 = 0$ の場合

この場合にはあらゆるパラメータの組合せに対して数値的に完全に解ける。その結果は図 1 に集約される。相図の中ほどの破線は $g=6$ の場合の (b_N/a_N) と $(k_B T_c/a_N)$ の関係を示すものである。これによると (b_N/a_N) は $(k_B T_c/a_N)$ の単調増加関数であることがわかる。この傾向はすべての g に対して成立する。したがって、逆に (b_N/a_N) を固定すると g の増加にしたがって $(k_B T_c/a_N)$ は減少することがわかる。 g の増大は系の相転移を生じやすくする傾向をもつ。

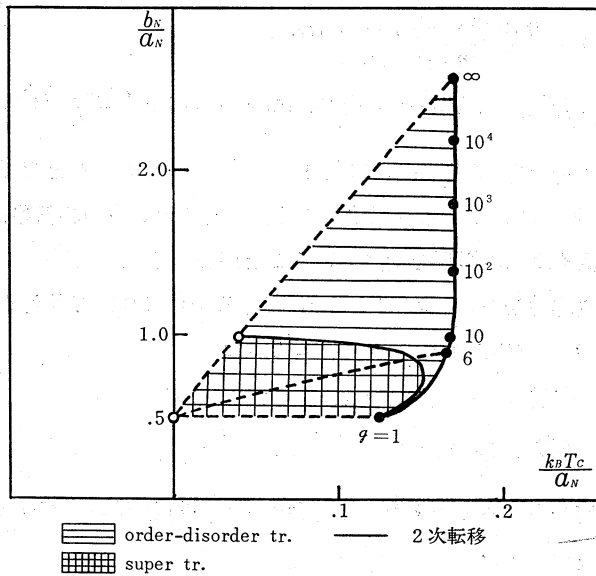
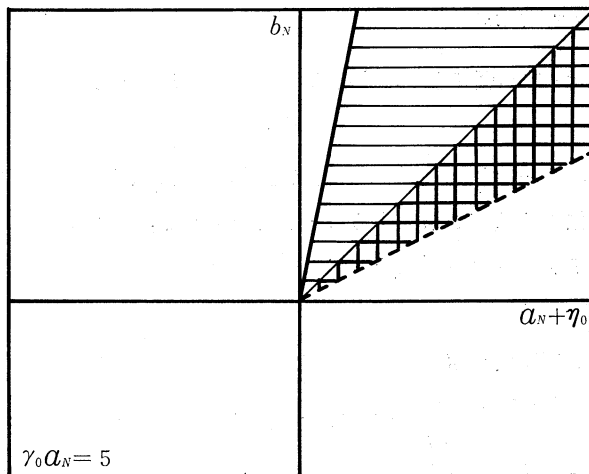


図 1

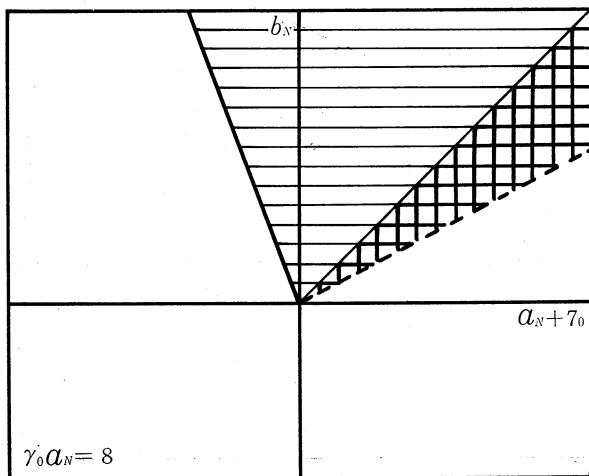
(ii) $\lambda \neq 0$ の場合

この場合、一般的に解くことは困難なので、 \bar{u} に対しては高温近似



——— 2次転移
 - - - - - $T_c = 0$
 [Grid] SUPER TR.
 [Horizontal Lines] ORDER-DISORDER TR.
 $\lambda_0 = 0 \quad 3\gamma\bar{u} = -\gamma_0 m_0 \omega_0^2 k_B T$
 $\eta_0 = \lambda_1^2 / m_0 \omega_0^2$

図 2



——— 2次転移
 - - - - - $T_c = 0$
 [Grid] SUPER TR.
 [Horizontal Lines] ORDER-DISORDER TR.
 $\lambda_0 = 0 \quad 3\gamma\bar{u} = -\gamma_0 m_0 \omega_0^2 k_B T$
 $\eta_0 = \lambda_1^2 / m_0 \omega_0^2$

図 3

$$\frac{3r}{m_0\omega_0^2}\bar{u} = -r_0 k_B T$$

を採用する。ここに r_0 は非調和性の度合を表すパラメータである。

(a) $\lambda_0 = 0, g = 6$

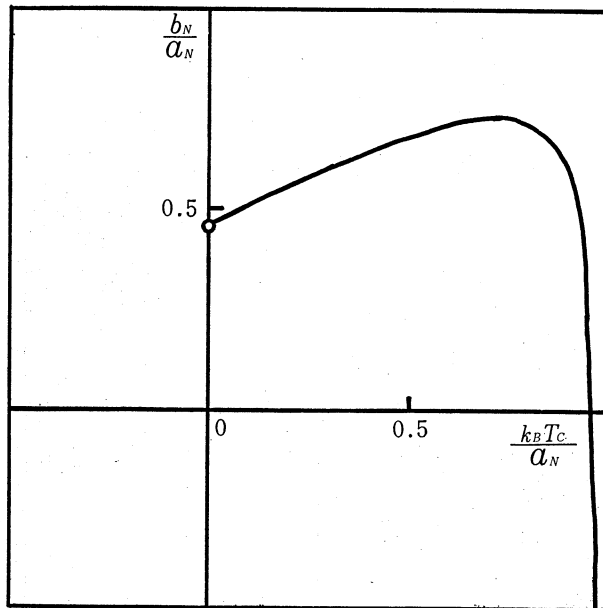
この場合は、 $r_0 a_N = 5, 8$ に対する結果を図2, 図3に示す。この結果、 r_0 の増大と共に相転移の生ずる領域が増加することが認められる。したがって、非調和性の増大も相転移を生じやすくさせる傾向をもつ。

(b) $\lambda_0 \neq 0, g = 6$

λ_0, λ_1 に対して特別な値,

$$\frac{(\lambda_1 - \lambda_0)^2}{m_0\omega_0^2 a_N} = 0.1, \quad -\frac{\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_0)}{m_0\omega_0^2 a_N} = 0.09, \quad r_0 a_N = 50$$

についての結果を図4に示してある。この結果はこれまでの結果と全く異なるものである。すなわち、 (b_N/a_N) の0.5近傍の値に対しては2つの転移点をもつ。これは枠組イオンと可動イオンとが相互作用をする結果と非調和性との相乗効果の結果と考えられる。



$$\frac{(\lambda_1 - \lambda_0)^2}{m_0\omega_0^2 a_N} = 0.1$$

$$-\frac{\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_0)}{m_0\omega_0^2 a_N} = 0.09$$

$$r_0 a_N = 50 \quad \frac{3\gamma\bar{u}}{m_0\omega_0^2} = -\gamma_0 k_B T$$

図 4

以上より、高温相用の席(g)、枠組イオンと可動イオンの相互作用 (λ_0, λ_1) 及び非調和性 (r_0) などの増大はいずれも可動イオン系の相転移を生じやすくさせる。また、これらの相乗効果は可動イオン系の相転移に複雑な影響を与えることがわかる。

参 考 文 献

- 1) T. Iishii, Y. Kondo and T. Kawabe: *PHASE TRANSITION AND SOLID ELECTROLYTES: TWO SUBLATTICE MODEL*, *Proc. of the Int. Conf. on FAST IONIC TRANSPORT IN SOLIDS*, eds. G. C. Earrington and J. B. Bates (North-Holland, Amsterdam, 1981) p 109, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 109.
- 2) S. V. Tyabrikov: *Method in the Quantum Theory of Magnetism* (Plenum, New York, 1967) p 175.
- 3) R. P. Feynman: *Statistical Mechanics* (Benjamin, Massachusetts, 1972) p 53.