

参 考 文 献

- 1) S.Hoshino, K.Vedam, Y.Okaya and R.Pepinsky : Phys. Rev. 112 405 (1958) .
- 2) T.Ikeda, K.Fujibayashi, T.Nagai and J.Kobayashi : Phys. Stat. Sol. (a) 16 279 (1973) .
- 3) H.G.Unruh : Solid State Commun. 8 1951 (1970) .
- 4) K.Hamano : J.Phys. Soc. Japan 35 157 (1973) .

強 誘 電 性 と 対 称 性

名大工 高 木 豊

§ 1. ベクトルの組の既約成分への分解

具体例として  $P2_12_12 (D_2^3)$  の結晶を考える。この群の対称操作は  $(\hat{E}|0)$ ,  $(\hat{X}|\tau)$ ,  $(\hat{Y}|\tau)$ ,  $(\hat{Z}|0)$ , ただし,  $\hat{X}$ ,  $\hat{Y}$ ,  $\hat{Z}$  はそれぞれ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸のまわりの  $\pi$  の回転,  $\tau$  は半端な並進で

$$\tau = \frac{1}{2} (a_1 + a_2)$$

1つの general position  $\alpha$  はこれらの操作で順に  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  に移る (図1)。また  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  にさらに対称操作をほどこすと, 点の行方は表1のとおりである。

いま  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  点にそれぞれ全く任意のベクトル  $P^\alpha$ ,  $P^\beta$ ,  $P^\gamma$ ,  $P^\delta$  をおく。

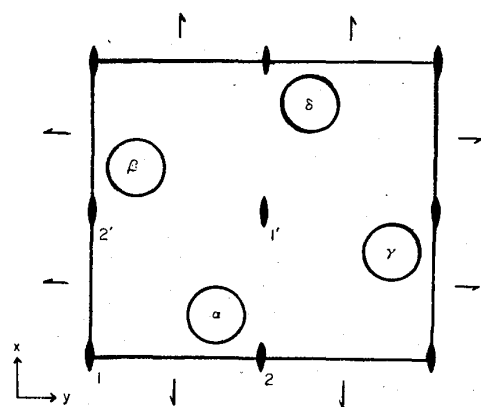


Fig. 1. Symmetry elements of  $P2_12_12$ .

第 1 図

$$\left. \begin{aligned}
 P^\alpha + \hat{X} P^\beta + \hat{Y} P^r + \hat{Z} P^\delta &= 4 P_A \\
 P^\alpha + \hat{X} P^\beta - \hat{Y} P^r - \hat{Z} P^\delta &= 4 P_{B_3} \\
 P^\alpha - \hat{X} P^\beta + \hat{Y} P^r - \hat{Z} P^\delta &= 4 P_{B_2} \\
 P^\alpha - \hat{X} P^\beta - \hat{Y} P^r + \hat{Z} P^\delta &= 4 P_{B_1}
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

により新しい4つのベクトル  $P_A, P_{B_3}, P_{B_2}, P_{B_1}$  を定義すると、それらによって、はじめのベクトルは1意に分解される。すなわち、

$$\left. \begin{aligned}
 P^\alpha &= P_A + P_{B_3} + P_{B_2} + P_{B_1} \\
 P^\beta &= \hat{X} (P_A + P_{B_3} - P_{B_2} - P_{B_1}) \\
 P^r &= \hat{Y} (P_A - P_{B_3} + P_{B_2} - P_{B_1}) \\
 P^\delta &= \hat{Z} (P_A - P_{B_3} - P_{B_2} + P_{B_1})
 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$P_A, P_{B_3}, P_{B_2}, P_{B_1}$  を順次単独に上の(2)式に入れると、点群  $D_2$  の  $A, B_3, B_2, B_1$  既約表現の基底になるような  $(P^\alpha, P^\beta, P^r, P^\delta)$  の4種の組がそれぞれ得られることは表1を参照しながら容易に確かめられる。

ここで特に注意すべきことは、3次元空間のベクトル4個の特別な組が1次元表現の基底になること、したがって点群  $D_2$  の  $B_3$  表現の基底はベクトルの  $x$  成分であるのにこの  $D_2^3$  の場合は  $P_{B_3}$  は  $y$  成分だけでも、または  $z$  成分だけでも良いことである。また  $P_A, P_{B_3}$  等は1つの点(例えば  $\alpha$  点)のみに着目する限りでは全く本質的な差は存在せず、その差は  $(\alpha, \beta, r, \delta)$  の4点のベクトルを組みに方法にのみ存する(上の(2)式参照)ことである。なお improper 回転を含まないこの群においては  $P^\alpha, P^\beta, P^r, P^\delta$  は polar であっても axial であっても取扱上差のないことも注意しておく。

単位胞内のベクトルの和は、

高木 豊

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta + \mathbf{P}^\gamma + \mathbf{P}^\delta &= (\hat{\mathbf{E}} + \hat{\mathbf{X}} + \hat{\mathbf{Y}} + \hat{\mathbf{Z}}) \mathbf{P}_A \\
 &+ (\hat{\mathbf{E}} + \hat{\mathbf{X}} - \hat{\mathbf{Y}} - \hat{\mathbf{Z}}) \mathbf{P}_{B_3} \\
 &+ (\hat{\mathbf{E}} - \hat{\mathbf{X}} + \hat{\mathbf{Y}} - \hat{\mathbf{Z}}) \mathbf{P}_{B_2} \\
 &+ (\hat{\mathbf{E}} - \hat{\mathbf{X}} - \hat{\mathbf{Y}} + \hat{\mathbf{Z}}) \mathbf{P}_{B_1} \\
 &= \begin{pmatrix} P_{B_3x} \\ P_{B_2y} \\ P_{B_2z} \end{pmatrix} \quad (3)
 \end{aligned}$$

## § 2. 電場と分極

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  点における電場を  $\mathbf{E}^\alpha, \mathbf{E}^\beta, \mathbf{E}^\gamma, \mathbf{E}^\delta$  とすると、これらは前節の方法で既約成分に分解される。

$$\mathbf{E}^\alpha = \mathbf{E}_A + \mathbf{E}_{B_3} + \mathbf{E}_{B_2} + \mathbf{E}_{B_1}, \quad \text{etc} \quad (4)$$

ただし、

$$4\mathbf{E}_A = \mathbf{E}^\alpha + \hat{\mathbf{X}} \mathbf{E}^\beta + \hat{\mathbf{Y}} \mathbf{E}^\gamma + \hat{\mathbf{Z}} \mathbf{E}^\delta, \quad \text{etc} \quad (5)$$

分極をそれぞれ  $\mu^\alpha, \mu^\beta, \mu^\gamma, \mu^\delta$  とし、それらは permanent moment と induced moment の和であると考えよう。

$$\mu^\alpha = \mu^{\alpha 0} + \mu^{\alpha i}, \quad \text{etc} \quad (6)$$

ただし permanent moment については結晶の対称性から、

$$\mu^{\beta 0} = \hat{\mathbf{X}} \mu^{\alpha 0}, \quad \mu^{\gamma 0} = \hat{\mathbf{Y}} \mu^{\alpha 0}, \quad \mu^{\delta 0} = \hat{\mathbf{Z}} \mu^{\alpha 0} \quad (7)$$

が期待される。また induced moment は前節の方法で既約成分に分解する。

$$\mu^{\alpha i} = \mu_A + \mu_{B_3} + \mu_{B_2} + \mu_{B_1}, \quad \text{etc.} \quad (8)$$

ただし

$$4\mu_A = \mu^{\alpha i} + \hat{X} \mu^{\beta i} + \hat{Y} \mu^{\gamma i} + \hat{Z} \mu^{\delta i}, \quad \text{etc.} \quad (9)$$

induced moment はその点の電場によって生じ

$$\mu^{\alpha i} = \hat{X}^{\alpha} \mathbf{E}^{\alpha}, \quad \mu^{\beta i} = \hat{X}^{\beta} \mathbf{E}^{\beta}, \quad \mu^{\gamma i} = \hat{X}^{\gamma} \mathbf{E}^{\gamma}, \quad \mu^{\delta i} = \hat{X}^{\delta} \mathbf{E}^{\delta} \quad (10)$$

なる関係にある。ただし  $\hat{X}^{\alpha}$  は  $\alpha$  点に在る分子または radical の分極率で、一般にはある傾いた方向に主軸をもつ楕円体であり、かつそれらは、結晶の対称性から相互に

$$\hat{X}^{\beta} = \hat{X} \hat{X}^{\alpha} \hat{X}, \quad \hat{X}^{\gamma} = \hat{Y} \hat{X}^{\alpha} \hat{Y}, \quad \hat{X}^{\delta} = \hat{Z} \hat{X}^{\alpha} \hat{Z} \quad (11)$$

なる関係にあるであろう。(電場の非線形な効果を考えるときには(10)の代りに、たとえば、

$$\mu^{\alpha i} = \mu \ell^{\alpha} \tanh \frac{\mu \ell^{\alpha} \cdot \mathbf{E}^{\alpha}}{kT}, \quad \text{etc.} \quad (12)$$

を仮定すればよいであろう。)

(9)に(10)を代入し(11)の関係を参照すると、

$$\begin{aligned} \mu_A &= \hat{X}^{\alpha} \mathbf{E}_A, & \mu_{B_3} &= \hat{X}^{\alpha} \mathbf{E}_{B_3}, & \mu_{B_2} &= \hat{X}^{\alpha} \mathbf{E}_{B_2}, \\ & & \mu_{B_1} &= \hat{X}^{\alpha} \mathbf{E}_{B_1} \end{aligned} \quad (13)$$

が得られる。

結晶の中の電場は、外部からの電場  $\mathbf{E}^{\text{ex}}$  と、分極から生ずる電場の和と考えると

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}^{\alpha} &= \mathbf{E}^{\text{ex}} + \hat{A} \mu^{\alpha} + \hat{B} \mu^{\beta} + \hat{C} \mu^{\gamma} + \hat{D} \mu^{\delta} \\ \mathbf{E}^{\beta} &= \mathbf{E}^{\text{ex}} + \hat{X} \hat{B} \hat{X} \mu^{\alpha} + \hat{X} \hat{A} \hat{X} \mu^{\beta} + \hat{X} \hat{D} \hat{X} \mu^{\gamma} + \hat{X} \hat{C} \hat{X} \mu^{\delta} \\ \mathbf{E}^{\gamma} &= \mathbf{E}^{\text{ex}} + \hat{Y} \hat{C} \hat{Y} \mu^{\alpha} + \hat{Y} \hat{D} \hat{Y} \mu^{\beta} + \hat{Y} \hat{A} \hat{Y} \mu^{\gamma} + \hat{Y} \hat{B} \hat{Y} \mu^{\delta} \\ \mathbf{E}^{\delta} &= \mathbf{E}^{\text{ex}} + \hat{Z} \hat{D} \hat{Z} \mu^{\alpha} + \hat{Z} \hat{C} \hat{Z} \mu^{\beta} + \hat{Z} \hat{B} \hat{Z} \mu^{\gamma} + \hat{Z} \hat{A} \hat{Z} \mu^{\delta} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ただし行列  $\hat{A}$  は  $\frac{4\pi}{3}(\hat{E}) + \text{dipole field の lattice 和, etc.}$  である。

(14) を (5) に代入すると,

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}_A &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z}) (\mu^{\alpha_0} + \mu_A) \\ \mathbf{E}_{B_3} &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z}) \mu_{B_3} + E_x^{\text{ex}} \\ \mathbf{E}_{B_2} &= (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z}) \mu_{B_2} + E_y^{\text{ex}} \\ \mathbf{E}_{B_1} &= (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z}) \mu_{B_1} + E_z^{\text{ex}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

(16) と (13) と合わせて,

$$\left. \begin{aligned} [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z})] \mu_A &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z}) \mu^{\alpha_0} \\ [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z})] \mu_{B_3} &= E_x^{\text{ex}} \\ [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z})] \mu_{B_2} &= E_y^{\text{ex}} \\ [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z})] \mu_{B_1} &= E_z^{\text{ex}} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

これから云えることは,

$$[(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z})]^{-1}$$

は, いわば A-susceptibility であるのに対し,

$$\left. \begin{aligned} [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z})]^{-1} &\text{ は } x \text{ 方向} \\ [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z})]^{-1} &\text{ は } y \text{ 方向} \\ [(\hat{X}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z})]^{-1} &\text{ は } z \text{ 方向} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

の susceptibility であって (3) 式参照),  $\hat{X}^\alpha$  が温度変化する場合に (18) の

中で最初に発散する方向に結晶は自発分極を持つことである。 $\hat{X}^\alpha$  の方向が結晶の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸と任意の角をなしているとしても、この異常は結晶の1つの軸でのみ起り、そのとき、他の軸の方向に異常の cosine 成分が観測されることはない。また三井理論では  $\mu^{\alpha_0}$ , etc. の存在が net の分極  $\mu_{B_3}$  の発現に関与するが (17) を見ると、その可能性はなくなる。三井理論を導くためには、更に  $\alpha$  点と  $\beta$  点,  $\gamma$  点と  $\delta$  点, の組を強く結ぶことが必要である。また  $\mu^{\alpha_0} = 0$  の結晶で A-susceptibility が発散する model を考えると、対称の変化しない2次の相転移が可能になるように思われる。

## Ammonium bisulfate の相転移系列

日立中研 相津敬一郎

論文 Pepinsky, Vedam, Hoshino and Okaya : Phys. Rev. 111 (1958) 1508 によれば,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  は, 温度を下げて行くとき,  $B2_1/a \rightarrow B_a \rightarrow B_1$  なる空間群の変化を伴う相転移をなす。これら3相のどれも擬似斜方である。 $B_a$  相は強誘電的, 他の2相は非強誘電的である。 $B2_1/a$  相 -  $B_a$  相間転移は2次,  $B_a$  相 -  $B_1$  相間転移は1次である。特に後者の転移は温度履歴が大きく, 非常に断絶的である。

筆者の研究の結果, 以下のことが推断される。 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  の真の原型相 (prototypic phase) は空間群 Pmmn に属し, その単位胞のパラメータ  $a_0, b_0, c_0$  は  $B2_1/a$  相の単位胞のパラメータ  $a, b, c$  と  $4a_0 \simeq a, b_0 \simeq b, 2c_0 \simeq c$  なる関係にある。 $B2_1/a$  相および  $B_a$  相はこの Pmmn 相から誘導されたフェロ相 (ferroic phases) である。相転移系列  $\text{Pmmn} \rightarrow B2_1/a \rightarrow B_a$  はある一對の共役な格子振動モードの相継ぐ不安定性によって惹き起こされる。これらモードの座標  $Q, Q^*$  (星印は複素共役を意味する) の, 原型空間群の各要素に対する変換性が確定された。 $Q$  モードの波ベクトルは  $(1/4, 0, 1/2)$ ,  $Q^*$  モードの波ベクトルは