

アンモニウムロッシェル塩の理論

名大・工 石橋善弘

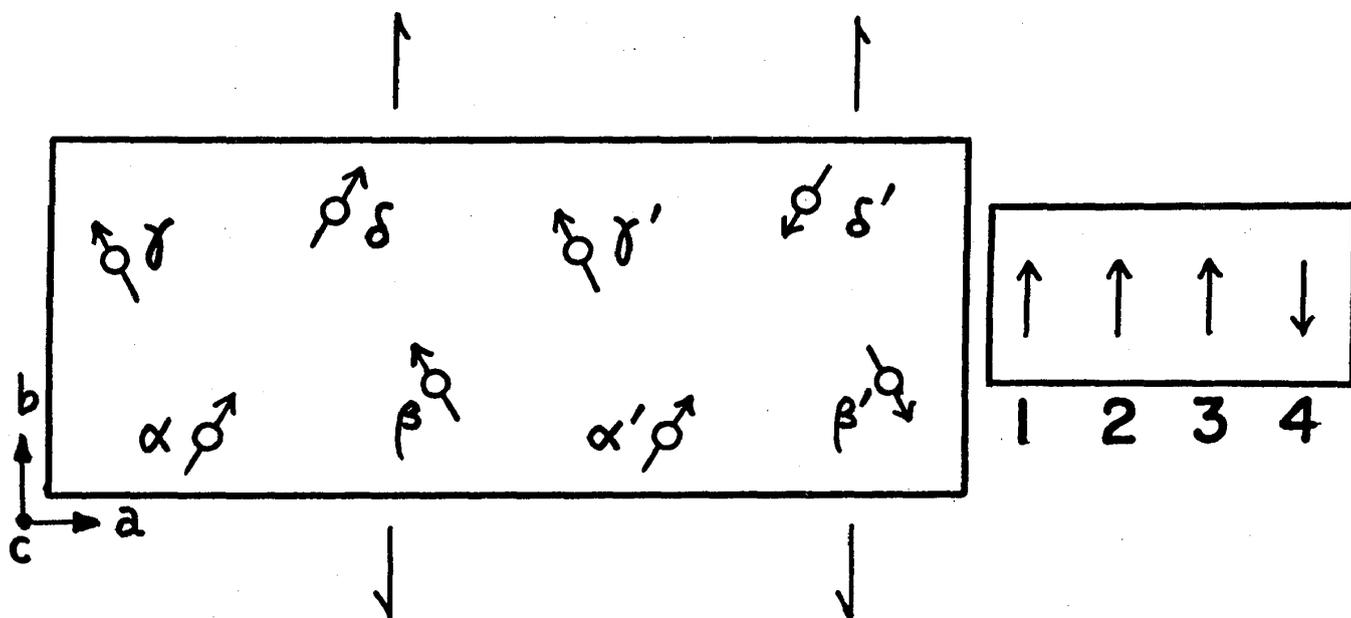
§ 1. 概 観

アンモニウム・ロッシェル塩 (ARS) に関しては、誘電率がキュリー・ワイス則に従わないとか、自発分極が電場では反転できないが、Shear stress で反転できるというような独特の物性が報告されている。<sup>1,2)</sup> さらに強誘電相において a 軸が2倍になること<sup>3)</sup>が見出され、群論的考察にもとずいて、 $k = (\frac{\pi}{a} 0, 0)$  の波数ベクトルをもつ2次元既約表現の不安定化が相転移の原因であるという説明がなされている。<sup>4)</sup> しかし実際には、そのような不安定モードはまだ発見されていない。

他方、通常のロッシェル塩 (RS) の相転移が簡単な秩序・無秩序モデルでよく説明されていることを考えると、ARS についてもその可能性を検討することは有意義なこと<sup>5)</sup>と思われる。

§ 2. ARS 秩序無秩序モデル

相転移に際して、空間群が  $P2_1 2_1 2$  から  $P12_1 1$  に変わり、自発分極が b 軸に出現し、a 軸が2倍になることを考慮して、第1図のような構造単位をとる。第1図に示さ



第1図 考察するモデルの構造単位  
 $(\alpha, r), (\beta, \delta), (\alpha', r'), (\beta', \delta')$  を組にして4副格子ができる。

れた双極子の配列は， $0^\circ\text{K}$ のもので，RSのMitsui理論にならって， $(\alpha, r)$ ， $(\beta, \delta)$ ， $(\alpha', r')$ ， $(\beta', \delta')$ を組にして得た副格子1, 2, 3, 4の分極は飽和している。副格子内，副格子間の双極子相互作用のエネルギー $U_d$ は

$$U_d = -\frac{\beta}{2}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 + P_4^2) - \beta'(P_1 P_2 + P_2 P_3 + P_3 P_4 + P_4 P_1) - \beta''(P_1 P_3 + P_2 P_4) \quad (1)$$

となる。またこの構造では，双極子の場所に，(外場がなくても) built-in の $\pm V$ があることに注目して，そのエネルギー $U_v$

$$U_v = -V(P_1 - P_2 + P_3 - P_4) \quad (2)$$

をうる。したがって自由エネルギー $F$ は，

$$F = U_d + U_v - TS \quad (3)$$

となる。ただし， $S$ は，各双極子が2つの可能な配向をもち，そのうちのどちらかにあるとして求めたエントロピー

$$S = \frac{Nk}{2} \sum_{i=1}^4 \left[ 2 \ln 2 - \left( 1 + \frac{P_i}{N\mu} \right) \ln \left( 1 + \frac{P_i}{N\mu} \right) + \left( 1 - \frac{P_i}{N\mu} \right) \ln \left( 1 - \frac{P_i}{N\mu} \right) \right] \quad (4)$$

である。

我々は，適当なパラメーター $\beta, \beta', \beta'', V$ を選んで，各温度で，式(3)を最小にする $P_1, P_2, P_3, P_4$ を求めればよい。

### § 3. ARS型の相転移がおこるための条件

$\beta, \beta', \beta'', V$ 等のパラメーターをどのようにとればよいかを調べるために，

$$P_i = \frac{P_i}{N\mu}, \quad t = \frac{kT}{V\mu}, \quad b = \frac{\beta N\mu}{V}, \quad b' = \frac{\beta' N\mu}{V}, \quad b'' = \frac{\beta'' N\mu}{V}, \quad f = \frac{F}{VN\mu} \quad (5)$$

なる変数を導入し，式(3)を書き直すと，

石橋善弘

$$f = -\frac{b}{2}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 + P_4^2) - b'(P_1P_2 + P_2P_3 + P_3P_4 + P_4P_1) - b''(P_1P_3P_2P_4) - (P_1 - P_2 + P_3 - P_4) + \frac{t}{2} \sum_{i=1}^4 (1+P_i) \ln(1+P_i) + (1-P_i) \ln(1-P_i) - 2 \ln 2 \quad (6)$$

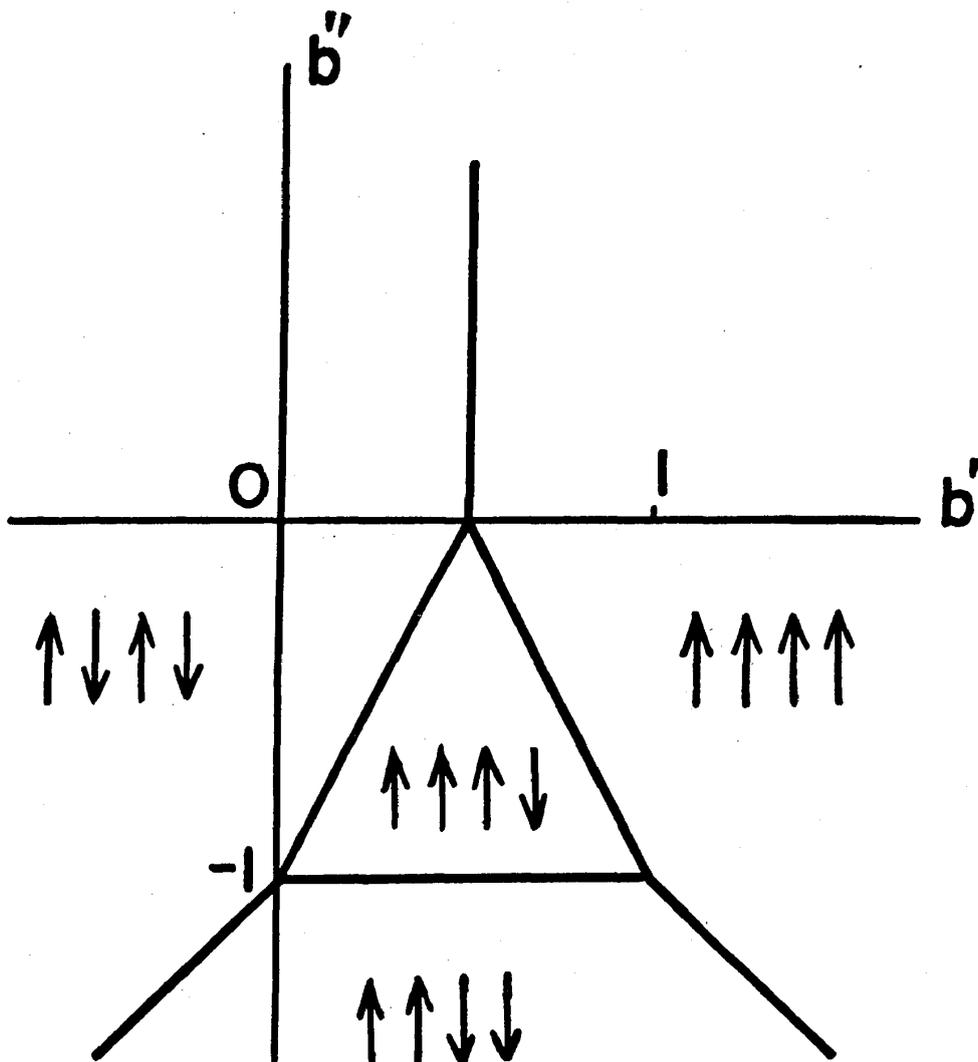
を得る。t=0 では第1図に示されているように、

$$P_1 = P_2 = P_3 = 1, P_4 = -1 \quad (7)$$

の状態が出現しており、これが他の可能な状態にくらべて、より低い自由エネルギーをもっている。そのような条件は

$$b' > -1, \\ 2b + b'' < 1, \\ 2b - b'' > 1 \quad (8)$$

で与えられる (第2図)。



第2図  $b', b''$  の値と  $T=0^\circ\text{K}$  における双極子の安定な配向

他方常誘電相の解

$$\left. \begin{aligned} P_1 = -P_2 = P_3 = P_4 = u \\ (b - 2b' + b'')u + 1 = t \cdot \tanh^{-1} u \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

から、常誘電相の帯電率  $\chi$  を求めると

$$\frac{1}{\chi} = \left[ \frac{1}{1-u^2} - (b + 2b' + b'') \right] \frac{V}{N\mu} \quad (10)$$

となることがわかる。もしこの  $\chi$  がある温度  $t$  で発散すれば、それより下の温度では、 $a$  軸が2倍にならない強誘電相が出現する筈である。したがってATSでは、そのよう

なことの

起らない

パラメー

ターを選

ばなけれ

ばならな

い。ただ

ここで注

意すべき

ことは、

一旦  $\chi$  が

発散して

もRSの

ように、

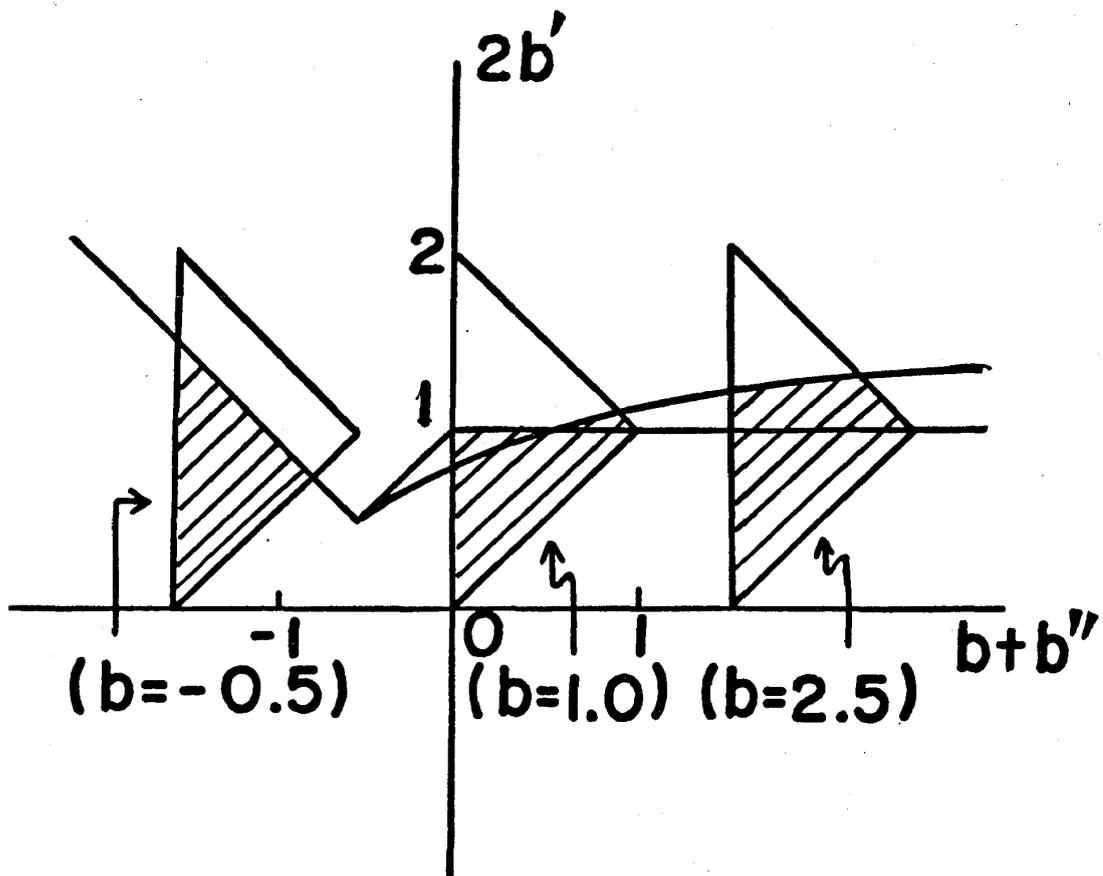
それより

下の温度

で再び常

誘電相が

安定にな



第3図 ARSで可能性のあるパラメーターの範囲  
(斜線で示されている。)

ることがありうるということで、そのような場合は当然考慮にいれる必要がある。これ

石橋善弘

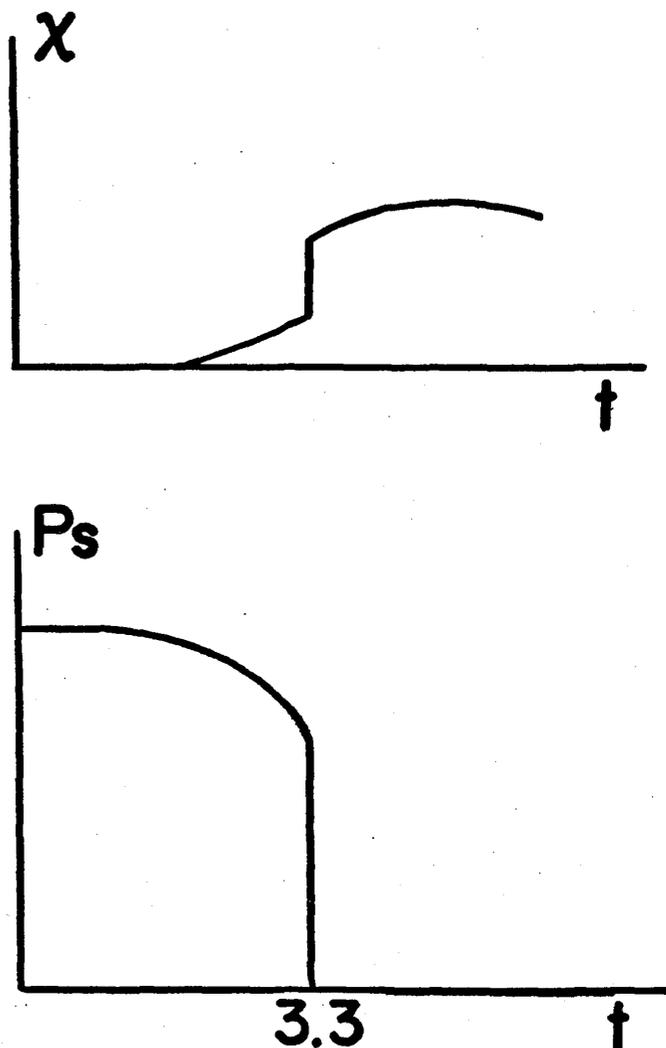
らについてはすでに考察がなされているので、<sup>6)</sup>それを参考にし、条件(8)とあわせて、我々は第3図に示すようなパラメーターの組について数値計算を行ってみた。ARSに相当しそうな例を第4図に示す。上述のような簡単なモデルで、もっともらしいパラメーターの値をえらぶことによって、ARSの $P_s$ 、 $\chi$ をよく再現できているように思われる。

#### § 4. 結 論

本報告では、ARSの相転移を秩序無秩序型で解釈できることを示した。このモデルでは、常誘電相で温度の低下とともに、内部に存在する電場のために結晶が誘電的に堅くなり(帯電率が低下し)、ある温度で、より低い自由エネルギーをもつ強誘電相が突然あらわれると考

えている。Sawada-Takagiのモデルと比較して、どちらがより本質をついているかということは、実験的検証がなければ何ともいえない。ただ違いは、Sawada-Takagi理論が、安定点からの微少なずれを問題にしているのに対し、本モデルは安定点そのものを問題にしているという点で、そのために本モデルでは、 $(P_1 - P_2 + P_3 - P_4)V$ というPに対して1次の項が自由エネルギーにはいつてきているのである。

歪みのエネルギー、圧電エネルギー等を考慮していないことが、第4図に示した $P_s$ と $\chi$ が実測とやや異なることの原因かもしれないが、考え方の本質は上述の範囲で十分に



第4図  $b=4.0$ ,  $b' = 0.25$ ,  $b'' = -0.875$  としたときの $\chi$ と $P_s$ の温度依存性

尽くされていると思うので、あえて自由エネルギーを複雑なものにはしなかった。また、 $ARS$ を $RS$ と類似のモデルで把握することにより、 $ARS-RS$ 混晶の相図を、 $\beta$ 、 $\beta'$ 、 $\beta''$ 等のパラメーターの値を連続的にかえることで理解できると思われる(混晶系の転移機構が全混合比について同一という証拠はまだないが)。

## 参考文献

- 1) Y. Takagi and Y. Makita : J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 367.
- 2) Y. Makita and Y. Takagi : J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 367.
- 3) A. Sawada and Y. Takagi : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 952.
- 4) A. Sawada and Y. Takagi : J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 1071.
- 5) T. Mitsui : Phys. Rev. 111 (1958) 1259.
- 6) Y. Ishibashi and Y. Takagi : J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 723.