

### 3. $\text{LiRb}_{1-x}\text{A}_x\text{SO}_4$ ( $\text{A} = \text{NH}_4, \text{K}$ ) 混晶系の相転移とモデル

中 村 肇

$\text{A}_2\text{BX}_4$ 型の強誘電体は、 $\text{BX}_4$ 四面体基の配向について、秩序-無秩序型の相転移をする物質で、整合-不整合相転移を含む多様な逐次構造相転移を示し、数多くの研究が精力的に行なわれている。我々の研究室でもこれまでに、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CoCl}_4$ 、とともに $\text{LiRbSO}_4$ について、この型の強誘電体の逐次構造相転移の機構を明らかにするために一連の研究を行ってきた。

$\text{LiRbSO}_4$ は、 $\text{SO}_4$ 四面体基とこのOを共有した $\text{LiO}_4$ 四面体の作る $ab$ 面に広がった層状の擬六方のカゴメ構造の間に、 $\text{Rb}$ イオンのはさまった3次元構造になっていて比較的複雑な逐次構造相転移を示す。同様な構造で、 $\text{Rb}$ イオンの代わりに $\text{NH}_4$ イオンのはさまった $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ では、より単純な逐次構造相転移を示す。我々は過去数年にわたって、この二つの物質の混晶である $\text{LiRb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$  ( $\text{LRAS}$ ) 混晶系を作り、その逐次相転移の様子を調べた。

さらに我々は、 $\text{Rb}$ を $\text{K}$ に置換した、 $\text{LiRb}_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$  ( $\text{LRKS}$ ) 混晶系の逐次相転移の様子を調べた。この混晶系は $\text{LRAS}$ とは異なり、 $c = 2c_0$ の整合相ではなく、 $c = 5c_0$ の整合相が $\text{K}$ イオンへの置換が進むにつれてFig. 1の様に支配的になって来る。そしてさらに、これら混晶系の置換による逐次相転移の変化を、 $j$ 番目の層の $\text{SO}_4$ 四面体基の配向 $u_j$ と $\text{Rb}$  (又は $\text{NH}_4$ 、 $\text{K}$ ) イオンの変位 $m_j$ を変数とし、ハミルトニアンを

$$H = 1/2 \sum_j \left[ -c_0 u_j^2 + c_1 (u_{j+1} - u_j)^2 + \dots \right. \\ \left. - b_0 m_j^2 + b_1 (m_{j+1} - m_j)^2 + \dots \right. \\ \left. + a (u_j - m_j)^2 + a (u_{j+1} - m_j)^2 \right]$$

として、最終的には相互作用の係数は $a$ 、 $b_0$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ のみをとりとり、 $u_j$ と $m_j$ の間の相互作用の強さ $a$ を変えることによって説明するモデルを考た。その安定な係数の領域をFig. 2, Fig. 3に、その簡単な相図を、Fig. 4に示した。

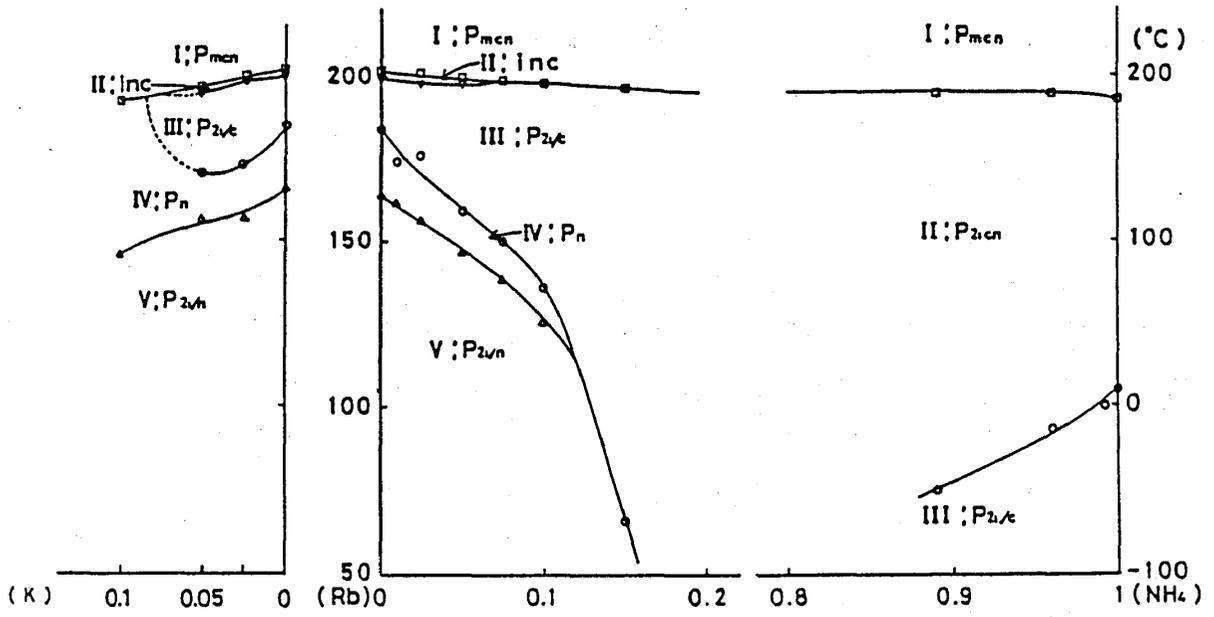


Fig. 1

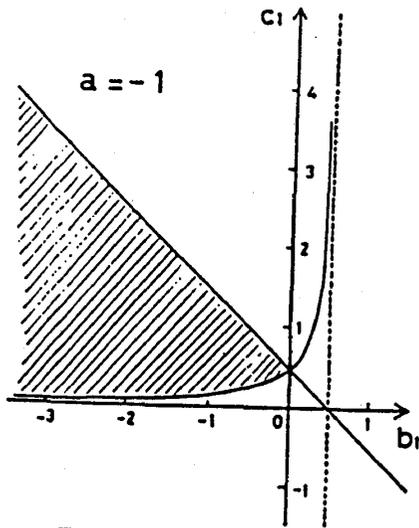


Fig. 2

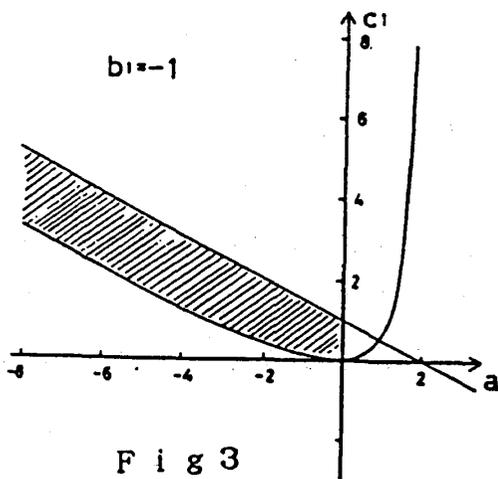


Fig 3

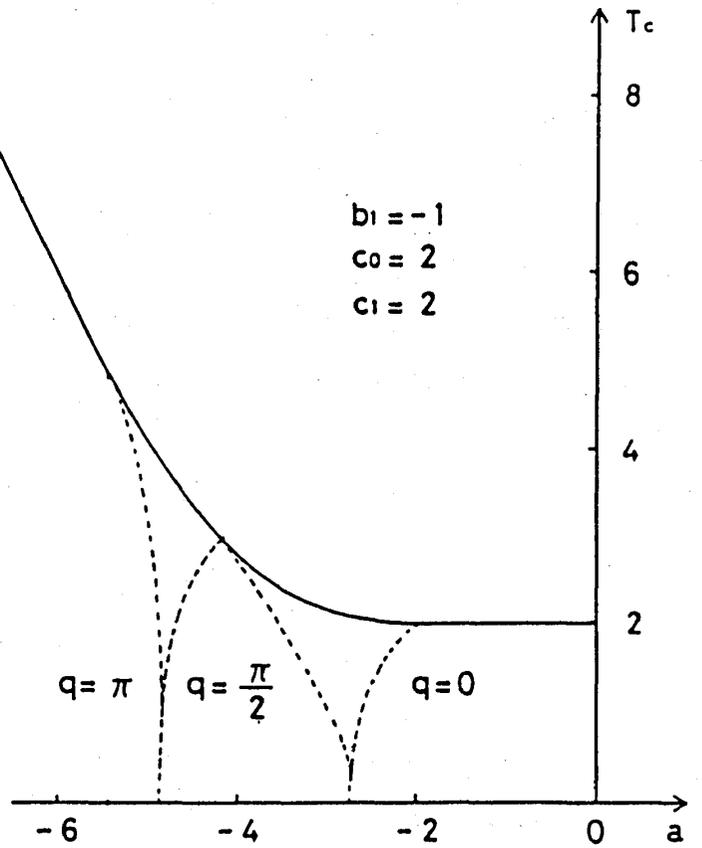


Fig. 4