

6. KNO_3 の相転移の X 線による研究

中村 雅彦

硝酸カリウム (KNO_3) には, 3つの異なる相の存在が知られている。室温相は II 相で Orthorhombic に属し, 温度を上げると Trigonal な I 相に相転移する。温度下降時のみ準安定相である III 相が現れ約 100°C 付近で II 相に戻るといわれている。I 相は NO_3 の方位が Disorder, III 相は Order な状態といわれており, 強誘電性を示す。以前新中により I 相における X 線散漫散乱が写真法により観測された。そこで我々はカウンター法を用いて I 相における X 線散漫散乱を定量的に測定した。図 1 に逆格子点 $(003)_{h.o.x}$ まわりの強度分布を示す。逆格子点まわりにサテライト的に 8 回対称な散漫散乱が観測される。この散漫散乱は, 波数が $q=0.136 (A^* + B^*)$, (130°C) で maximum をとり, このような不整合な波数をもつ超格子反射は観測されず, III 相に 1 次転移した。また, その極大強度は温度下降と共に critical に増大した。図 2 に逆格子点 $(003)_{h.o.x}$ まわりの散漫散乱の maximum の温度変化を示す。

また我々は, いくつかの逆格子点近傍の散漫散乱の相対強度を測定した。以前報告された Nimmo & Lucas の構造モデルで相対強度を計算してみたが説明がつかず, そこで今回いくつかの温度で精密な構造解析を行った。構造解析によると, I 相では, NO_3 は 2つの状態をとり Disorder であり, また K 原子も C 軸方向にスプリットしており 2つの位置をとって Disorder である。III 相は転移点付近まで完全に Order な状態である。この I 相の構造モデルで相対強度を計算してみるとかなり説明がついた。更に散漫散乱の相対強度計算により K 原子のずれている方向は, NO_3 と同じ方向にずれていることがわかった。構造解析では, K 原子をスプリットさせない場合と R 因子はほとんど違いはないが, 散漫散乱の相対強度には明らかな違いがあった。散漫散乱の測定が乱れた構造を決める有力な手がかりとなる事を示している。図 3 に I 相の構造図を示す。

このような散漫散乱の起因となる相互作用として, long range な dipole-dipole 相互作用と, 1st neighbor, 2nd neighbor までの short range 相互作用を考慮して考察してみた。

図 1

150℃, 130℃の(003) hex まわりの強度分布
強度(counts/sec)

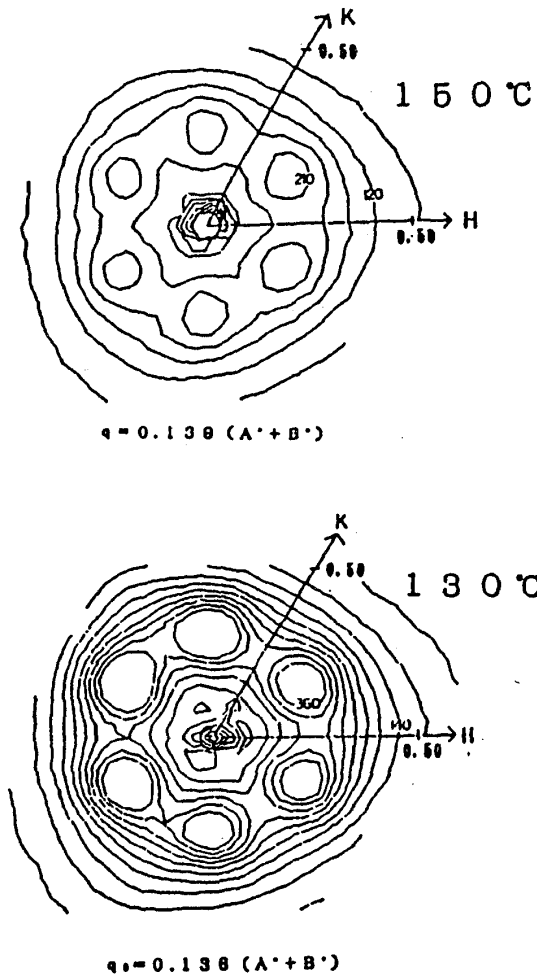
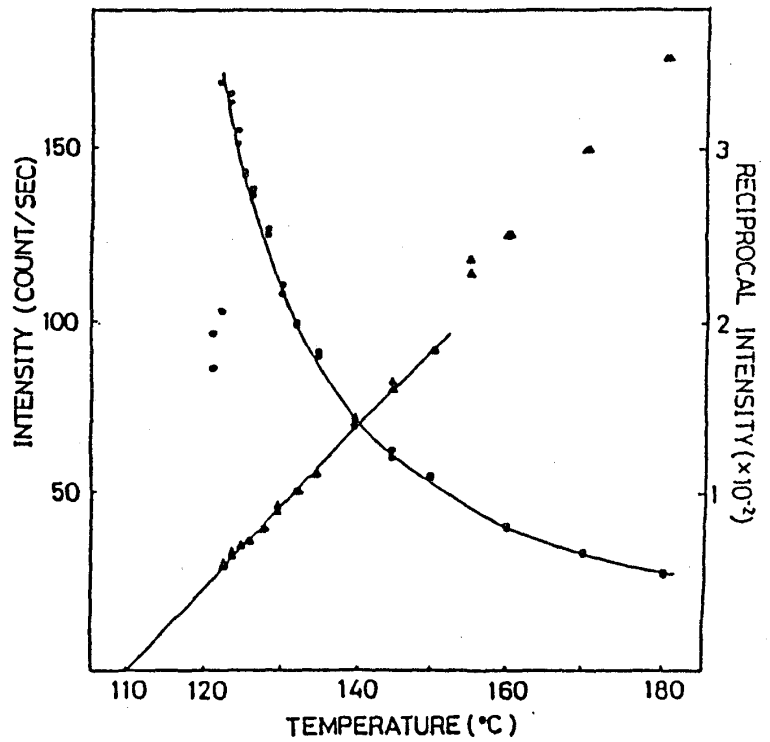


図 2



(003) hex まわりの積分強度の温度変化

図 3

