

6.  $\text{KNO}_3$  の相転移の X 線による研究

中 村 雅 彦

硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) 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℃付近でⅡ相に戻るといわれている。Ⅰ相は  $\text{NO}_3$  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℃) 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,  $\text{NO}_3$  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,  $\text{NO}_3$  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)

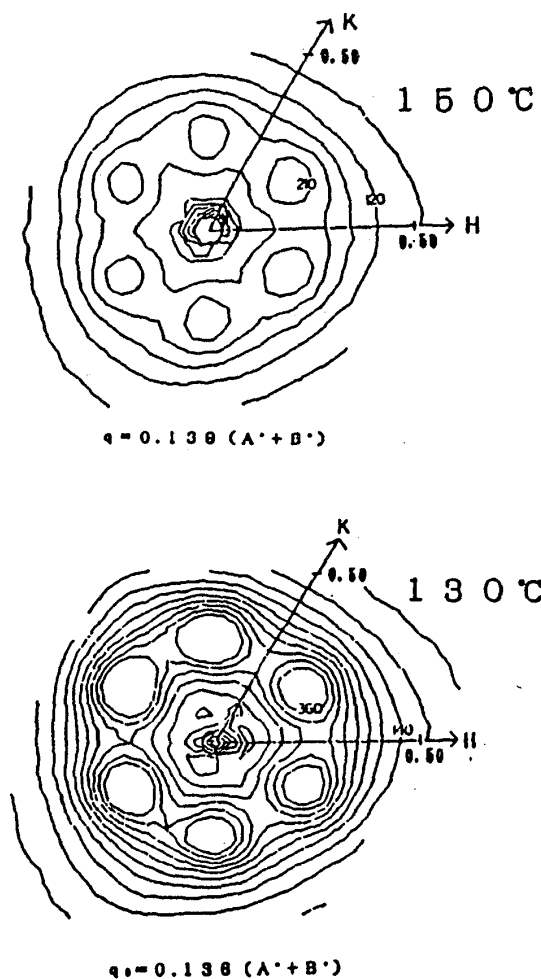
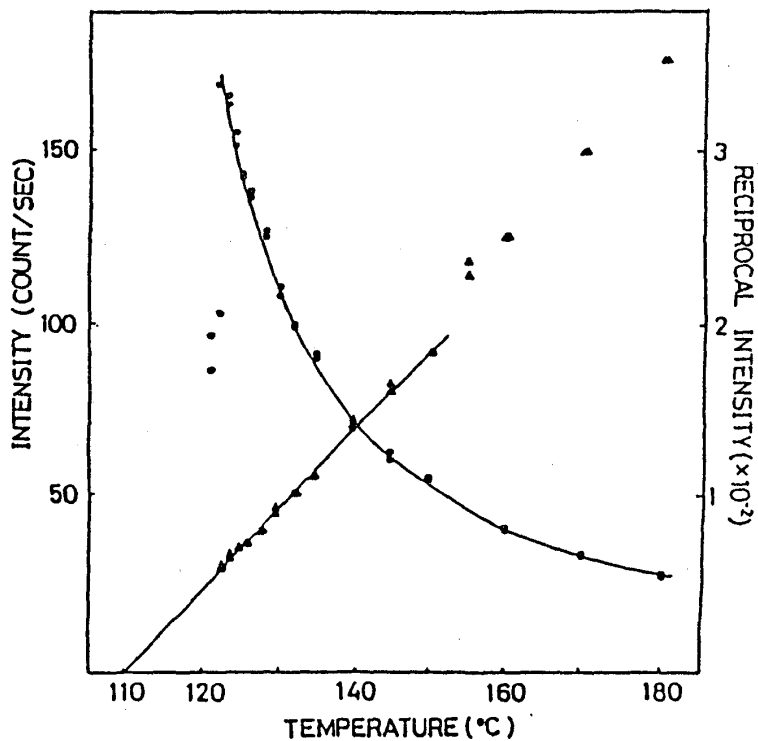


図 2



(003) hex まわりの散乱強度の温度変化

図 3

