

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 π の回転, τ は半端な並進で

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

1つの general position α はこれらの操作で順に β , γ , δ に移る (図1)。また α , β , γ , δ 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 α , β , γ , δ 点にそれぞれ全く任意のベクトル P^α , P^β , P^γ , P^δ をおく。

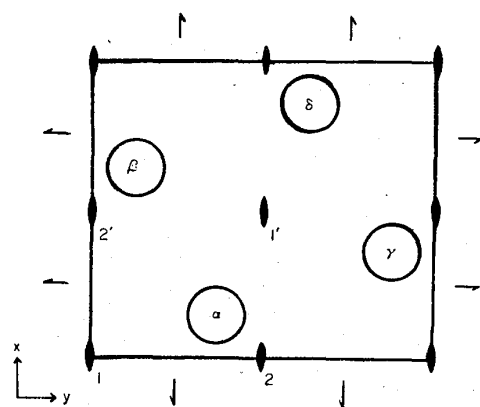


Fig. 1. Symmetry elements of $P2_12_12$.

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

により新しい4つのベクトル $\mathbf{P}_A, \mathbf{P}_{B_3}, \mathbf{P}_{B_2}, \mathbf{P}_{B_1}$ 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、

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

$\mathbf{P}_A, \mathbf{P}_{B_3}, \mathbf{P}_{B_2}, \mathbf{P}_{B_1}$ 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 $(\mathbf{P}^\alpha, \mathbf{P}^\beta, \mathbf{P}^r, \mathbf{P}^\delta)$ 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 $\mathbf{P}_{B_3}$ 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 $\mathbf{P}_A, \mathbf{P}_{B_3}$ 等は1つの点(例えば α 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する方法にのみ存する(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 $\mathbf{P}^\alpha, \mathbf{P}^\beta, \mathbf{P}^r, \mathbf{P}^\delta$ 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、

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

§ 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

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

なる関係にある。ただし $\hat{X}^{\alpha}$ は α 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、

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

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、

$$\begin{aligned} \mu_A &= \hat{X}^{\alpha} E_A, \quad \mu_{B_3} = \hat{X}^{\alpha} E_{B_3}, \quad \mu_{B_2} = \hat{X}^{\alpha} E_{B_2}, \\ \mu_{B_1} &= \hat{X}^{\alpha} E_{B_1} \end{aligned} \quad (13)$$

が得られる。

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

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

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-susaptibility 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 μ^{α_0} , etc. の存在が net の分極 μ_{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 α 点と β 点, γ 点と δ 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, NH_4HSO_4 は、温度を下げて行くとき, $B2_1/a \rightarrow Ba \rightarrow B1$ 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。 Ba 相は強誘電的、他の2相は非強誘電的である。 $B2_1/a$ 相 - Ba 相間転移は2次、 Ba 相 - $B1$ 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。 NH_4HSO_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 Ba 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 $\text{Pmmn} \rightarrow B2_1/a \rightarrow Ba$ はある一対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