

実測値との比較においては、我々の結果と大差ないであろうと思われる。

この稿を終るに当り、早大小林謹三教授に改めて感謝の意を表したい。

(この稿の論旨の要は72年8月国際結晶学会で口頭発表をし、同年10月投稿、*phys. stat. sol. (a)* 16 (1973) 273. に発表されている。この稿では、文献を一切省略して了ったので、詳しくはこの論文を参照せられたい。)

DSP の two sublattice model

名大工 石 橋 善 弘

$\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP) はⅠ相、Ⅱ相の空間群がそれぞれ $P4_12_12$, $P4_12_1$ であり、Ⅱ相において強誘電性を示す物質であることは周知の通りである。しかし、キュリー定数が156で極めて小さいこと、自発歪と自発分極の関係が通常の強誘電体とは著しく異っていること等の為、間接型強誘電体と見做され、その現象論も提案されているようである。本文では結晶の対称性を吟味して上記の事柄について検討する。残念ながら現在のところ最低温相(Ⅲ相)の構造や分極の担い手などがよくわかっていないので、以下のモデルに出てくるパラメーターの値を推定するには至っていないが、考え方の道筋を示すことにしよう。

DSP 結晶では単位胞は4分子を含み、Ⅰ相、Ⅱ相の単位胞は変化しない。いま特別位置($xx0$)にある S_r と、一般位置にある分極の担い手である双極子Ⅰ、Ⅱを考える。Ⅰ、Ⅱは勿論対称要素によって相互に関係づけられている。すると対称性から S_r , Ⅰ、Ⅱのところには外場がなくても図1に示すような電場が作用していることがわかり、そのため S_r , Ⅰ、Ⅱは分極した状態にある。この事情はロッシェル塩(RS)の場合と全く同じであり、三井理論が適用できることがわかる。なおDSPではⅡ相で S_r が一般位置(xyz)に変位するので、 S_r の位置にある双極子の c 成分が、Ⅰ、Ⅱの位置につくる電場の c 成分を考えると、それは互いに等しいことがわかる。ここでは分極の c 成分(P_I , P_{II} , P_{S_r} であらわす)だけを考えることとし、Ⅰ、ⅡがRSの場

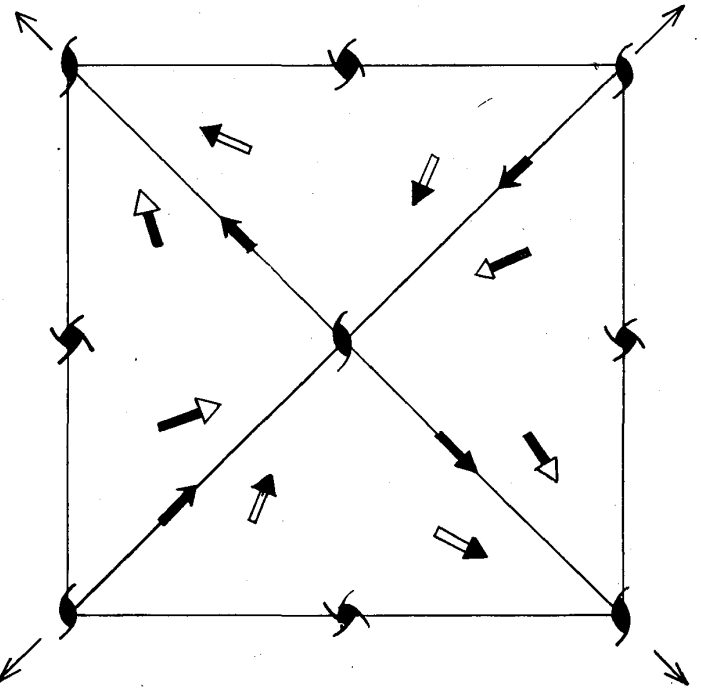
合と同じように二つの安定方向をもつと仮定し、かつ歪 x_3 の寄与を考慮すると、自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
 F = & -\frac{\beta_0 + \beta_3 x_3}{2} (P_I^2 + P_{II}^2) - (\beta'_0 + \beta'_3 x_3) P_I P_{II} \\
 & - (V_0 + V_3 x_3) (P_I - P_{II}) - \frac{(\alpha_0 + \alpha_3 x_3)}{2} P_{Sr}^2 \\
 & - \frac{(r_0 + r_3 x_3) P_{Sr} (P_I + P_{II})}{\sim} - (P_I, P_{II}, P_{Sr} \text{ のみの高次項}) \\
 & + \frac{C_{33}}{2} x_3^2 + \frac{kTN}{2} \sum_{i=I, II} \left[\left(1 + \frac{P_i}{N\mu}\right) \ell_n \left(1 + \frac{P_i}{N\mu}\right) \right. \\
 & \left. + \left(1 - \frac{P_i}{N\mu}\right) \ell_n \left(1 - \frac{P_i}{N\mu}\right) - 2 \ell_n 2 \right] \quad (1)
 \end{aligned}$$

とかける。 $\partial F / \partial P_{Sr} = 0$ から P_{Sr} は $P_I + P_{II}$ でかけるので、 $\beta_0 + \beta_3 x_3$ 等に P_{Sr} の寄与を含ませることにすれば、上式の $\sim$ のところは除外してよく、本質的には two sublattice model となる。歪みは $\partial F / \partial x_3 = 0$ から

$$\begin{aligned}
 C_{33} x_3 = & \frac{\beta_3}{2} (P_I + P_{II})^2 + \\
 & + (\beta_3 - \beta'_3) P_I P_{II} + V_3 (P_I - P_{II}) \quad (2)
 \end{aligned}$$

で与えられる。強誘電相では全分極に相当する $P_I + P_{II} = P_s(T)$ の他に第2項、第3項があるために x_3 は P_s^2 に比例しない。また常誘電相 ($P_I =$



1 図

$\Rightarrow$ (面内) S_r , $\Rightarrow$ (+c向き) I,
 $\Rightarrow$ (-c向き) II
 (対称要素は全部は記入されていない)

石橋善弘

$-P_{II} = P_p(T) \approx 0$)でも第2項, 第3項の寄与があり($x_3 \approx 0$), 自発分極が消失する下の転移点(Ⅱ相-Ⅲ相)で, x_3 がⅠ相から延長してきた値と一致することも当然のこととして説明できる。

なおⅢ相がもし超格子構造をなしていれば, はじめから大きな単位胞について考えればよく, 考え方の筋道はあまり修正されないで済むと思う。

K_2SO_4 と $(NH_4)_2SO_4$ の混晶

名大工 沢田 昭 勝

硫酸 $(NH_4)_2SO_4$ は極めてありふれた結晶であり, その結晶構造も単にアンモニウム基 NH_4^+ と硫酸基 SO_4^{--} という四面体分子だけから構成されており, その強誘電的相転移の機構も簡単に理解できそうにみえる。しかしながら実際には次のような極めて基本的な問題すら settle していないのが現状である。

① 転移は order-disorder か? 比熱や重水素共鳴からみると order-disorder model がもっともらしいが, この model は中性子による詳細な構造解析の結果と合わない。

② 分極の origin は何か? 磁気共鳴によれば分極の origin は, NH_4^+ が正四面体でなく歪んでいるため dipole moment をもつことによると言われているが, 赤外・ラマンの実験はこれを支持しない。

③ order parameter は何か? 非常に奇妙なことであるが, 自発分極 P_s は温度の低下と共に増大せず, 逆に減少してゆきある温度で零を切りその後符号すら変える。従ってこの場合 P_s は order parameter とは考えられない。

このような問題がはっきりしない一つの原因は NH_4^+ が四面体構造をもつことにあると思われ, NH_4^+ の代りにもっと簡単な K^+ イオンに置換することにより NH_4^+ の役割を知ることができる。図1は $[(NH_4)_{1-x}K_x]_2SO_4$ 混晶系のパイロ電荷の温度変化を示す。図から ① 純粋の硫酸 ($x=0$) と同様に K^+ が入っても濃度が