

22. TiH_2PO_4 における相転移のX線的研究

松 尾 淳

TiH_2PO_4 は 84°C および -43°C で逐次相転移する。結晶の各相をそれぞれ I 相 (高温相)、II 相 (室温相)、III 相 (低温相) と名づけたとき I - II 相転移は強弾性相転移であると報告されている。¹⁾ II 相において本結晶は単斜晶系 $P2_1/a$ (C_{2h})²⁾ に属し、結晶構造の決定もなされているが、I 相での X 線的研究は全く報告されていない。

本研究は TiH_2PO_4 における I - II 相転移の機構を分子構造的側面から明らかにする目的で、X 線回折法により I 相での空間群および結晶構造を決定した。その結果、I 相において本結晶の空間群を斜方晶系 $Pcan$ (D_{2h})、格子定数は $a=14.386(3)$ 、 $b=4.522(1)$ 、 $c=6.525(2)$ Å と決定した。また水素原子を除く各原子の座標および温度因子を、305個の独立な反射を用いて決定し、その最終的な R 因子として $R=0.065$ 、 $wR=0.071$ を得た。この I - II 相転移にともなう空間群の変化を考察することにより、本相転移は D_{2h} のブリュアンゾーンの Γ 点での既約表現 B_{2g} に起因すると結論できる。また、I、II 各相における結晶構造を比較することにより、I - II 強弾性相転移に伴う原子の変位を微視的見地から考察した結果、 PO_4 分子が ac 平面内で転移点を境として一齐に回転することが明らかとなった。さらに、現象論を用いて本相転移に伴う自発歪 x_{5g} の振舞いを考察した。

1) H.Yoshida, M.Endo, T.Kaneko, T.Osaka and Y.Makita : J.Phys. Soc.Jpn. 53(1984)910.

2) R.J.Nelmes and R.N.P.Choudhary : Solid State Commun. 38(1981) 321.