

2. CsRbSO_4 の X 線結晶構造解析

伊 藤 康 之

§1 序論

近年、硫安系の結晶 A_2BX_4 (A: アルカリ金属 (Li, K, Rb, Cs), NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ etc, $\text{BX}_4: \text{SO}_4^{2-}$, SeO_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} , CuCl_4^{2-} etc) の多数が強誘電体であることが見いだされ、不整合相転移・弾性相転移を含む逐次相転移を示すなど興味をもたれている。また、これらの物質では相転移する際の小さな誘電率の異常や他の強誘電体に比べて一桁小さい自発分極の値など共通な特徴を持つことも興味深い。

硫安系物質の研究は1956年Matthiasらによる硫安 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が -50°C 以下で強誘電性を示すことの発見に始まる。この物質群における特徴は、常誘電相で D_{2h}^6 の空間群を持ち強誘電相では全て C_{2v} になる。

さらに中間相を持つ物質もあり、この相は不整合になることが多い。また 60° 双晶の要因である擬六方対称性(pseudohexagonal)や単位胞内に結晶学的に非等価な二つの位置に陽イオンが存在する。

一方、この二つの位置に二種類の異なる陽イオンが配置された $\text{AA}'\text{BX}_4$ 型の結晶 (RbLiSO_4 , CsLiSO_4 , NH_4LiSO_4 , CsRbSeO_4 等、また混晶系 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ 等) について研究が行われている。これらの結晶は A_2BX_4 型よりさらに多彩な相転移を示す。これはイオンのサイズ、その双極子の大きさが結晶内の相互作用を変え相転移に影響を与えるためであると考えられる。

我々は、この $\text{AA}'\text{BX}_4$ の結晶を育成し相転移の有無、陽イオンの役割を調べることにした。この物質は我々の研究室で誘電率の測定が行われており、 $T = -50^\circ\text{C}$ で各軸に小さな異常が見つかった。

この異常が他の硫安系の物質と同じく構造相転移によるものかどうか明らかにするためX線回折による結晶構造解析を行った。

§2 実験及び実験結果

・単結晶は Cs_2SO_4 と Rb_2SO_4 を等モル含む水溶液を溶媒として蒸発法 (育成温度は 30°C) により育成した。

・結晶の振動・Weissenberg写真を室温・低温 (-100°C) で撮影し軸方位、格子定数、空間群を求めた。

格子定数は

$$\begin{array}{llll} \text{室温} & a = 5.98 \text{ \AA} & b = 10.45 \text{ \AA} & c = 7.83 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \\ \text{低温} (-100^\circ\text{C}) & a = 5.95 \text{ \AA} & b = 10.39 \text{ \AA} & c = 7.81 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array}$$

消滅則より空間群は室温・低温ともに斜方晶の Pmcn もしくは $\text{P2}_1\text{cn}$ であると考えられる。

格子定数 a, b の間には室温では $b/a = 1.747 \dots \approx \sqrt{3}$ 、低温では $b/a = 1.746 \dots \approx \sqrt{3}$ の関係があり硫安系のグループの他の物質同様に pseudohexagonal な構造である。不整合相、整合相の存在を示す衛星反射 (satellite reflection) は両温度で観測されなかった。

・室温及び低温 (-150°C) での結晶構造解析用の反射データの収集、解析

反射データは四軸型自動回折計を用い、低温の測定は冷却 N_2 ガス吹き付け法により行った。反射点はそれぞれ約 2300, 1800 点集めた。吸収係数 ($\mu_r \approx 5$) が大きいので吸収補正を行った。

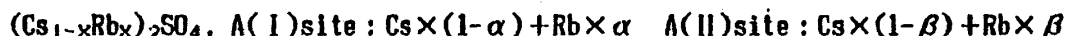
反射データから Wilson 合成による対称中心の有無を検討した。両温度であまり明確な差が得られなかった。

室温相の構造の空間群は他の硫安系の物質の N(normal) 相と同じ Pmcn と仮定し、また低温相の構造の空間群は Pmcn と $\text{P2}_1\text{cn}$ の両方を仮定して構造解析を行った。

解析は初期値としてCsLiSO₄ (常誘電相、Pmcn) の原子座標を用い最小二乗法を行った。

しかし原子座標の適当さを示すR-因子の値が悪くフーリエ合成を検討した結果、酸素原子の位置がAA' BX₄タイプの位置ではなくA₂ BX₄タイプの位置にあり、またこの結晶はA₂ BX₄-A'₂ BX₄タイプの混晶であることがわかった。新たにパラメーターとして χ, α, β ($\alpha + \beta = 2\chi, 0 \leq \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1$)を導入し解析を進めた。

この結晶の組成式は



となり、我々の扱っている結晶は $\chi=0.85, \alpha=0.76, \beta=0.94$, すなわち



という割合で陽イオンが両サイトに配置された混晶であることが結晶構造解析によってわかった。R-因子は室温の解析ではR=0.071, 低温の解析では空間群をP2₁cnとした場合はR=0.063, Pmcnとした場合はR=0.068となった。

解析による各原子の原子座標、温度因子の値、硫黄(S)と酸素(O(1), O(2), O(3))との結合距離・結合角や原子座標、温度因子を用いた単位胞の図からSO₄²⁻四面体イオンは室温相において鏡映関係で正四面体になっているのが低温相では回転的に変位し鏡映関係が消失すると共に歪みを受けている。

・格子定数の温度変化

室温から-80°Cの温度範囲で温度10°C毎に格子定数の精密測定を行った。2 $\theta \geq 50^\circ$ の25個のブラッグ反射の2 θ を使い最小二乗法により格子定数a, b, cを求めた($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 固定)。

その結果、T=-50°Cで各軸に小さな異常が観測された。

§3 考察

結晶構造解析の結果よりCsRbSO₄はAA' BX₄タイプの構造ではなくA₂ BX₄-A'₂ BX₄タイプの混晶で結晶構造はA₂ BX₄タイプであることがわかった。これはA, A'イオン半径がそれぞれRb⁺:1.49 Å, Cs⁺:1.69 Åであり、いままで研究されているAA' BX₄タイプのRbLiSO₄やCsLiSO₄等比べて陽イオンの大きさに差がないため混晶になっていると思われる。

一般にAA' BX₄タイプは相転移する際の結晶構造の変化は、高温相(常誘電相)でdisorderしていたSO₄²⁻四面体イオンのorderingとA, A'イオンの微小変位に伴う変化であるといわれている。しかしながら今回の結晶では陽イオンの変位は非常に小さく、また室温相(高温相)ではSO₄²⁻四面体イオンのdisorderは観測されていない。この物質は高温相Pmcnから低温相P2₁cnへと対称心が消失する相転移が起きていると判断できるが、このときSO₄²⁻四面体イオンは回転的変位と共に歪みを受けている。相転移点で格子定数の変化に小さな異常は観測されている。

今後、相転移温度付近での丹念な結晶構造解析により相転移の機構が明らかになると思われる。

また、いろいろな割合(χ, α, β)の混晶を作り比熱・誘電率等の測定を行い転移点の変化を調べたり、また結晶構造解析から各サイトの陽イオンの役割やSO₄²⁻四面体イオンのdisorder等を調べる必要があると思われる。

References

- 1) K.Ohi, J.Osaka and H.Uno : J.Phys.Soc.Japan 44 (1978) 529
- 2) T.Asahi and K.Hasebe : J.Phys.Soc.Japan 57 (1988) 4184