

ハルデン磁性体 NINO の構造相転移

福 井 稔

1. は じ め に

ハルデン磁性体は最近磁性の分野で注目されているテーマの1つである。その切っ掛けは、1983年に F. D. Haldane¹⁾が『スピンの大きさが整数値である1次元ハイゼンベルク反強磁性体では、基底状態と第一励起状態の間には、有限なエネルギーギャップが存在する。』という指摘を行ったことから始まった。例えば、スピンの1で一次的に配列している反強磁性体で、その基底状態 ($S = 0$) の上に、スピンのゆらいでいる状態、 $S = 1$ の励起状態がある場合、その2つの状態のエネルギー差 E_g は零でないということを示している。この状態の物性については、帯磁率には、低温では急激に零に落ちて行くことに反映され、磁化には、磁場がある臨界磁場まで磁化が零であり、その臨界磁場をこえると急に磁化が発生することに反映されている。この臨界磁場から実験的にこのハルデンギャップを求めることができる。

ハルデンの指摘を切っ掛けとして、1983年以後、数値計算を含む色々な理論的研究²⁻¹¹⁾が行われたが、実験的にこのハルデンギャップを検証しようとする試みは、1987年に CsNiCl_3 ¹²⁾ について行われた。その後より1次元性のよい NENP ¹³⁻¹⁵⁾、 NINO ¹⁶⁾ という物質において実験が行われ、ハルデンギャップが存在することが確認された。

NINO と NENP とよばれている物質の化学式は、それぞれ

nikel trimethylenediamine nitrite perchlorate $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$

nikel ethylenediamine nitrite perchlorate $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ である。

この NENP と NINO は、その磁性とは別に、結晶構造についても興味深い。

Finney et al.⁷⁾、Meyer et al.⁸⁾ によると NENP の結晶の空間対称性は、室温で Pnma である。しかしこの対称性は $\text{Pn}2_1\text{a}$ の対称性をもつ二つの状態の熱平均的構造であるということを指摘している。この指摘から推測すると、 NENP は室温より低温で相転移を起こし、 $\text{Pn}2_1\text{a}$ の対称性の整列状態になることが予想できる。また NINO は室温で $\text{Pbn}2_1$ の対称性であるといわれている。 NENP の結晶構造と対称性を参考にすると、 NINO はもっと高温で相転移を起こすことが予想できる。また NINO の室温相は対称性から考えると当然、電気的極性を示し、強誘電体であることが期待できる。これらのことを確かめるために、X線結晶構造解析、示差走査熱量測定 (DSC)、パイロ電気、誘電率、D-Eヒステリシスの測定を行った。

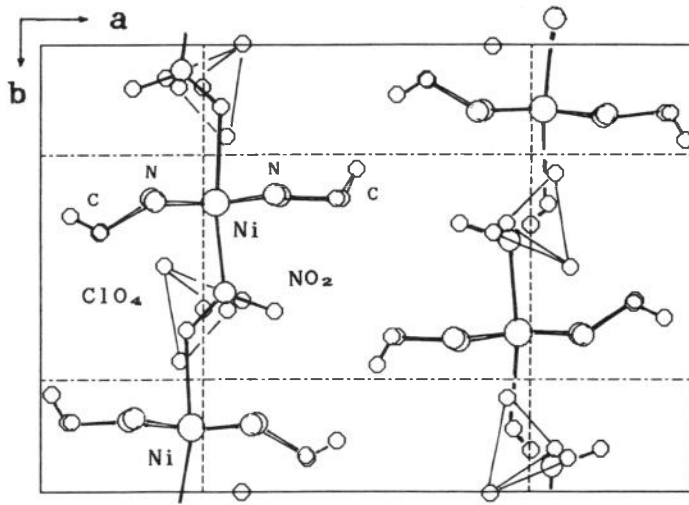


図1. NINO の結晶構造 (a-b面への射影, 23°C)

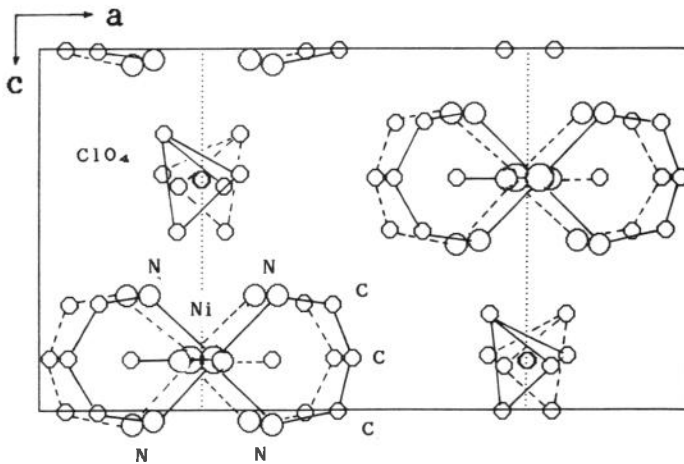


図2. NINO の結晶構造 (a-c面への射影, 23°C)

2. NINO の結晶構造

NINO の室温における結晶の対称性は $Pbn2_1$ であることは Renard et al.⁶⁾ によって報告されている。しかし NENP の結晶構造と類似であるとのことであるが、構造の詳細は、明らかになっていない。このため始めに NINO の室温構造を X線回析の方法によって調べた。

2. 1 試料及び測定方法

X線回折測定に用いた NINO の単結晶の作り方は、まず、 $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、1, 3-トリメチレンジアミンと亜硝酸ナトリウム ($NaNO_2$) の等量を水に溶かし、2~3ヶ月かけてゆっくり

水を蒸発させて作った。成長した単結晶は、暗赤色で六角柱状をなしている。この結晶から約 2 mm 角の結晶を切り出し、X線回折の試料とした。

X線解析測定は、大阪大学の化学教室のX線回折装置の利用サービスによって行った。X線回折装置は、リガク AFC-5R で、Mo の $K\alpha$ 線を使った。測定温度は $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で、 $\omega - 2\theta$ 掃査法で最大角度 $2\theta = 60^\circ$ まで、2316 点の回折点を集めて解析を行った。格子定数を決めるには、 $30^\circ < 2\theta < 60^\circ$ の間の 11 点の回折点を使った。装置と試料の安定性を保つために、100 点の測定ごとに代表的な回折点 3 点の強度をチェックした。

Mo- $K\alpha$ の吸収係数 $\mu\gamma$ は 0.16 であったので、吸収に関するデータの補正は必要なく、ローレンツ因子と分極効果の補正のみを行った。

解析は直接法で、水素原子以外には、原子配置に異方性を考え、中性原子の原子散乱因子や異常吸収補正は、インターナショナルテーブル¹⁹⁾を利用した。最小二乗法による最終的解析では、1734 点の回折点を用い、171 個のパラメータを決めた。最終結果の R 因子と R_w 因子は、それぞれ $R = 0.036$, $R_w = 0.050$ となった。解析に用いたソフトウェアは、TEXSAN 結晶解析パッケージ²⁰⁾を使った。

2. 2 結晶構造

格子定数は $a = 15.378(4)$, $b = 10.$

$575(3)$, $c = 8.485(3) \text{ \AA}$ であった。空間群は $Pbn2_1$ ($Z = 4$) であり、Renard et al¹⁶⁾ の報告と一致した。

結晶構造を図に示す。図 1 は、 $a - b$ 面に射影した図であり、図 2 は $a - c$ 面上に射影した図である。両面において、いずれも水素原子は簡素化のため省略してある。各原子の相対位置、等方的温度因子 B_{iso} を表 I に示した。また水素原子以外の異方的温度因子を表 II に示した。

図 1, 2 より NINO の結晶構造の特徴は、Ni と NO_2 のほぼ直線的な一次元鎖が b 軸方向に伸び

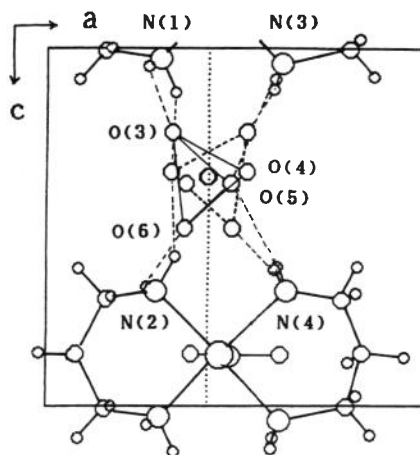


図 3. NINO の結晶構造 (a - c 面への射影の部分図) 点線は水素結合を表す。

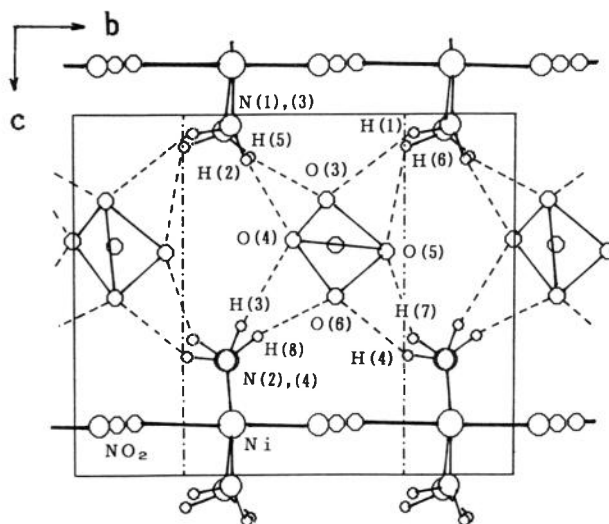


図 4. NINO の結晶構造 (b - c 面への射影の部分図) 点線は水素結合を表す。

Table I. Fractional positional parameters and isotropic (equivalent) temperature factors B_{iso} .

atom	x	y	z	B_{iso}
Ni	0.23160(3)	0.85529(4)	0.8600(2)	1.70(2)
N(1)	0.3239(8)	0.8517(8)	1.031(1)	2.1(3)
N(2)	0.3313(8)	0.8477(8)	0.683(1)	2.5(3)
N(3)	0.1417(7)	0.837(1)	1.043(1)	2.9(3)
N(4)	0.1340(7)	0.8420(9)	0.683(1)	2.6(3)
N(5)	0.2167(2)	1.0577(3)	0.864(2)	2.2(1)
O(1)	0.2761(2)	1.1400(2)	0.857(2)	2.5(1)
O(2)	0.1413(2)	1.0974(2)	0.859(2)	3.6(1)
C(1)	0.4098(7)	0.924(1)	1.007(1)	2.8(3)
C(2)	0.4545(3)	0.8865(4)	0.858(2)	3.7(2)
C(3)	0.4079(8)	0.920(1)	0.705(1)	3.1(4)
C(4)	0.040(1)	0.846(1)	1.003(2)	4.2(5)
C(5)	0.0172(3)	0.7821(5)	0.857(2)	4.8(3)
C(6)	0.048(1)	0.846(1)	0.709(2)	4.0(5)
Cl	0.24871(8)	0.0938(1)	0.3630(5)	3.60(5)
O(3)	0.1913(7)	0.075(1)	0.236(1)	7.6(4)
O(4)	0.3097(5)	-0.002(1)	0.349(2)	13.6(6)
O(5)	0.2852(7)	0.209(1)	0.379(2)	17.6(9)
O(6)	0.212(1)	0.096(2)	0.505(1)	14(1)
H(1)	0.3423	0.7686	1.0518	1.8
H(2)	0.3015	0.8887	1.1262	1.8
H(3)	0.3028	0.8747	0.5872	1.9
H(4)	0.3443	0.7592	0.6712	1.9
H(5)	0.1537	0.8973	1.1201	2.9
H(6)	0.1511	0.7527	1.0897	2.9
H(7)	0.1520	0.7695	0.6253	2.3
H(8)	0.1487	0.9160	0.6171	2.3
H(9)	0.4504	0.9108	1.0902	2.6
H(10)	0.3993	1.0147	1.0003	2.6
H(11)	0.4621	0.7992	0.8595	3.9
H(12)	0.5104	0.9279	0.8540	3.9
H(13)	0.3993	1.0063	0.6994	2.7
H(14)	0.4503	0.8975	0.6190	2.7
H(15)	0.0251	0.9309	0.9474	4.2
H(16)	0.0041	0.8154	1.0809	4.2
H(17)	-0.0467	0.7761	0.8697	5.2
H(18)	0.0383	0.6976	0.8813	5.2
H(19)	0.0251	0.7905	0.6166	4.5
H(20)	0.0269	0.9246	0.6905	4.5

ていることである。その鎖の間に ClO_4 イオンが位置していて、鎖をそれぞれ孤立化している。鎖の内では、Ni イオンは NO_2 を通じて次の Ni と結びついている。それに対してトリメチレンジアミン・キレートのは、ほぼ垂直になっている。

図3, 4には、水素原子も画いた結晶構造の部分図である。図3は a-c 面に、図4の b-c

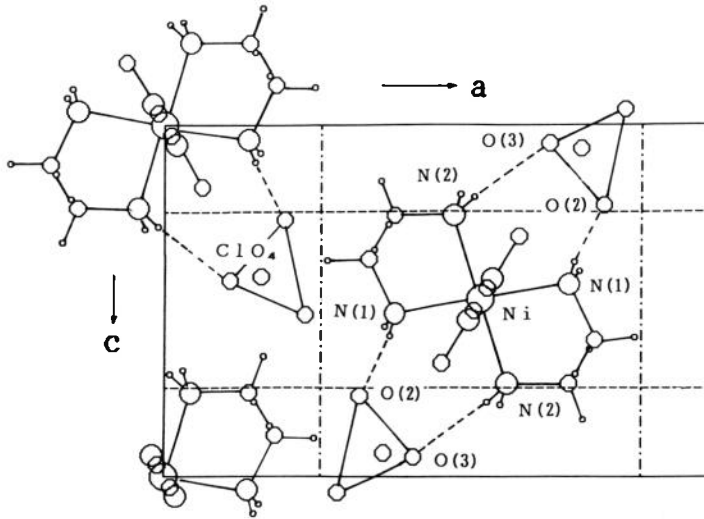


図5. NENP の結晶構造 (a-c 面への射影の部分図)
点線は水素結合を表す。

Table II. Temperature factors as vibrational amplitude U_{ij} ($\times 10^{-2} \text{ \AA}^2$) for non-Hydrogen atoms.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ni	2.64(2)	1.77(2)	2.04(2)	-0.22(2)	-0.08(9)	0.31(6)
N(1)	3.2(4)	2.8(4)	2.0(3)	-0.3(3)	-0.4(3)	0.3(3)
N(2)	3.7(4)	2.4(3)	3.4(3)	-0.1(3)	1.6(3)	0.1(3)
N(3)	3.2(5)	4.0(4)	3.8(4)	0.4(4)	1.2(4)	1.1(4)
N(4)	4.2(4)	2.6(3)	3.1(4)	-0.3(3)	-0.9(4)	0.9(3)
N(5)	3.9(2)	1.7(1)	2.7(1)	0.1(1)	-0.3(6)	-0.5(5)
O(1)	3.5(1)	1.7(1)	4.3(2)	-0.2(1)	0.7(3)	-0.0(3)
O(2)	3.4(1)	2.6(1)	7.9(2)	0.3(1)	-0.5(7)	-0.1(6)
C(1)	2.9(4)	3.4(4)	4.2(4)	-0.7(4)	-1.4(3)	-0.0(3)
C(2)	3.0(2)	3.7(2)	7.3(4)	-0.5(2)	1.9(6)	-0.8(6)
C(3)	4.3(6)	2.1(3)	5.4(5)	-0.6(4)	0.8(4)	0.2(3)
C(4)	3.8(5)	3.1(5)	9.0(8)	0.0(4)	2.8(6)	-0.1(5)
C(5)	4.1(3)	5.1(3)	9.1(5)	-1.1(2)	-3.6(6)	0.3(8)
C(6)	3.9(5)	7.4(8)	4.0(5)	-1.3(5)	-1.3(4)	0.9(5)
Cl	6.99(7)	4.34(5)	2.34(5)	-0.03(5)	0.1(2)	0.3(2)
O(3)	9.2(5)	10.4(5)	9.4(6)	1.5(4)	-4.8(4)	-3.9(5)
O(4)	19.7(8)	21.8(9)	10.4(6)	14.2(7)	-5.8(9)	-9.9(8)
O(5)	37(1)	15.9(8)	14(1)	-16(1)	6(1)	-11(1)
O(6)	39(2)	12(1)	2.9(4)	3(1)	5.5(8)	-0.5(5)

面に射影した図である。図3の実線で画いた ClO_4 四面体はトリメチレンジアミン・キレート面より $b/4$ だけ上方にあり、点線で画いた ClO_4 四面体は $b/4$ だけ下にある。この上下にある ClO_4 の酸素Oは、図中で細点線を示したように、c軸方向の両側にあるトリメチレンジアミンの窒素Nと水素結合を作っている。図4では、この ClO_4 を通じて水素結合によって $-\text{Ni}-\text{NO}_2-\text{Ni}-$

Table III. Bond lengths (Å) and angles (deg.).

Nitrite ligand					
O(1)-N(5)	1.265(3)	O(2)-N(5)	1.234(4)	O(1)-N(5)-O(2)	116.3(3)
N(5)-Ni	2.153(3)	O(1)-N(5)-Ni	127.3(3)	O(2)-N(5)-Ni	116.0(2)
Perchlorate anion					
Cl-O(3)	1.41(1)	Cl-O(4)	1.385(6)		
Cl-O(5)	1.346(7)	Cl-O(6)	1.33(1)		
O(3)-Cl-O(4)	105.0(7)	O(3)-Cl-O(5)	117(1)		
O(3)-Cl-O(6)	115.8(7)	O(4)-Cl-O(5)	112.8(7)		
O(4)-Cl-O(6)	112(1)	O(5)-Cl-O(6)	92(1)		
Area around nickel					
Ni-N(1)	2.03(1)	Ni-N(3)	2.09(1)		
Ni-N(2)	2.15(1)	Ni-N(4)	2.13(1)		
Ni-N(5)	2.153(3)	Ni-O(1)	2.280(3)		
N(1)-Ni-N(2)	89.1(1)	N(1)-Ni-N(3)	86.1(5)	N(1)-Ni-N(4)	175.1(3)
N(1)-Ni-N(5)	94.6(4)	N(2)-Ni-N(3)	171.5(4)	N(2)-Ni-N(4)	90.5(5)
N(2)-Ni-N(5)	97.2(4)	N(3)-Ni-N(4)	92.8(2)	N(3)-Ni-N(5)	90.6(4)
N(4)-Ni-N(5)	90.2(4)	O(1)-Ni-N(1)	91.5(4)	O(1)-Ni-N(2)	89.5(4)
O(1)-Ni-N(3)	83.2(4)	O(1)-Ni-N(4)	83.7(4)	O(1)-Ni-N(5)	170.9(4)
Trimethylenediamine ligand					
N(1)-C(1)	1.54(2)	N(2)-C(3)	1.42(3)	N(3)-C(4)	1.60(2)
C(1)-C(2)	1.49(2)	C(2)-C(3)	1.53(2)	C(4)-C(5)	1.45(2)
N(1)-H(1)	0.94	N(1)-H(2)	0.96	N(2)-H(3)	0.97
N(3)-H(5)	0.94	N(3)-H(6)	0.98	N(4)-H(7)	0.95
C(1)-H(9)	0.95	C(1)-H(10)	0.98	C(2)-H(11)	0.93
C(3)-H(13)	0.92	C(3)-H(14)	1.01	C(4)-H(15)	0.96
C(5)-H(17)	0.99	C(5)-H(18)	0.97	C(6)-H(19)	1.04
N(1)-C(1)-C(2)	112.2(8)	C(1)-C(2)-C(3)	116.3(4)	N(2)-C(3)-C(2)	112.2(8)
N(3)-C(4)-C(5)	112.7(9)	C(4)-C(5)-C(6)	115.6(4)	N(4)-C(6)-C(5)	116(1)
Hydrogen bonds					
H(5)-O(3)	2.20	H(2)-O(4)	2.22	H(4)-O(6)	2.39
N(3)-O(3)	3.10(2)	N(1)-O(4)	3.12(1)	N(2)-O(6)	3.13(2)
H(1)-O(3)	2.62	H(3)-O(4)	2.41	H(8)-O(6)	2.34
N(1)-O(3)	3.41(2)	N(2)-O(4)	3.27(1)	N(4)-O(6)	3.31(2)
N(3)-H(5)-O(3)	162.0	N(1)-H(2)-O(4)	155.1		
N(2)-H(4)-O(6)	133.5	N(4)-H(7)-O(5)	141.6		
N(1)-H(1)-O(3)	141.4	N(2)-H(3)-O(4)	147.8		
N(4)-H(8)-O(6)	165.8	N(3)-H(6)-O(5)	125.2		

鎖が結びついているのが明らかである。表IIIには、各原子間の結合の長さや結合角度を示した。

NINO は **NENP** よりメチレン基が1つ多いので結晶構造に類似な点も多いが異なっている点もある。比較のために、図5に **NENP** の結晶構造を示す。図3と図5を比較すると-Ni-NO₂-Ni-鎖は、共にb軸の方向に伸びているが、**NINO** のトリメチレンジアミンと **NENP** のエチレンジアミンの8の字の長軸の方向がそれぞれ<100>と<101>方向であり、異なっている。この

ため、 ClO_4^- との水素結合も、NINO では交叉した非常階段のようになっていて、となりの $\text{Ni}-\text{NO}_2-\text{Ni}$ 鎖と結びついているのに対して、NENP では、各鎖は両側に ClO_4^- を引きつれているが、各独立した形になっている。また NO_2^- の面は、NINO では、トリメチレン・ジアミンの 8 の字の長軸に平行になっているが NENP では、垂直になっている。NENP では、 ClO_4^- イオンや NO_2^- イオンは空間対称性 Pnma の鏡映面上にあるのに対し、NINO では鏡映面の消失にともないそれらは秩序状態にある。

NINO の空間対称性が $\text{Pbn}2_1$ であるということは NINO は c 軸方向に電気分極をもつ強誘電体であることを示している。結晶構造解析の結果から、この自発分極の源がどこにあるか考察してみると、3つの候補がある。1つは NO_2^- イオン、第2に ClO_4^- イオン、第3にトリメチル・ジアミン・キレートである。第1の NO_2^- イオンは NO_2^- 面内に分極ベクトルが存在し、 NO_2^- の面はほとんど $a-b$ 面と平行であるので、 c 軸方向の分極には帰与しない。第2の候補の ClO_4^- イオンは、 $\text{Ni}-\text{NO}_2-\text{Ni}$ 鎖から一応独立しているが、水素結合によって結びつけられていて、正四面体から歪んでいる。このため電気分極が発生する。この分極の各結晶軸方向成分 P_a , P_b , P_c は零でなく P_c が最も大きい。 P_a , P_b は結晶の空間対称性の映進対称性と対角映進対称性により、それぞれ単位格子に存在する四個の ClO_4^- イオン同志で打消し合って、零になる。 c 軸方向成分 P_c は積算されて四倍になる。このように ClO_4^- は分極をになう有力な候補である。第3番目のトリメチルジアミン・キレートには原子が多く含まれているので分極を発生する可能性が大きい、その大きさを見積もることは困難である。

3. 示差走査熱容量 (DSC) 測定

NINO は室温より高温で相転移を起こすことが予測できる。相転移を見つけるために示差走査熱容量 (DSC) 測定を行った。用いた装置は、DSC-8230B (リガク) である。

試料は NINO の数 mg を粉にし、アルミ試料入れに封じ込んだ。測定温度は 115 K から融点 (453 K) 近くまでの温度範囲で、速度 0.5 ~ 5 °C / 分で上昇又は降下させた。

図 6 に DSC 測定結果を示す²¹⁾。約 376 K に大きな、熱異常が見つかった。降温過程では、上昇過程に比べて 2 ~ 3 度低い温度で熱異常を示す。この熱履歴と熱吸熱量の大きいことからこの熱異常は、1 次相転移が起っていることを示している。転移エンタルピーは 20.2 J / g である。

4. 誘電率測定

DSC 測定によって NINO に新しい相転移が見つかったが、この転移点を境にしている二つの相における誘電的性質を調べるために、相転移点近傍における誘電率の測定を行った。用いた装置は LCR メータ (HP4274A, YHP) である。NINO を厚さ 0.5 mm, 面積約 10 mm² の板状にし、銀ペーストで電極を作った。誘電率の測定周波数は 100 Hz ~ 10 MHz 間での内の 50 種の周波数を用いた。図 7 a), 7 b) は a 軸方向の複素誘電率 ϵ^* の実数部 ϵ' と虚数部 ϵ'' の温度変化を示す。図

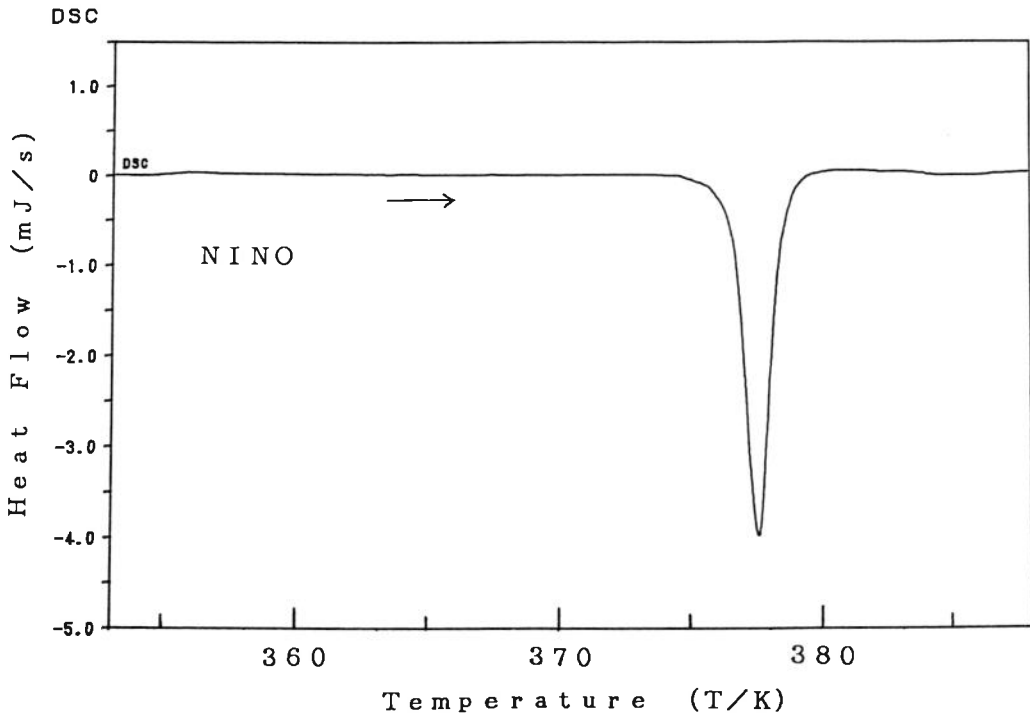


図6. NINO の DSC

8はb軸方向, 図9はc軸方向の複素誘電率である。各図中の5つの曲線は, 周波数1 KHz, 10 KHz, 100 KHz, 1 MHz, 10 MHzで測定したものである。上昇過程(+0.2°C/分)では, 約108°Cで誘電率の急上昇がみられる。しかし, ϵ' の発散の上昇がみられない。この変化は, DSC測定における熱異常に対応していて, 相転移, 特に間接型誘電性相転移を示している。誘電損失を表す ϵ'' は, 低周波では相転移近傍で連続的に大きくなり, 相転移に関するジャンプは見られない。この低周波の ϵ'' の増大は, NINOの結晶中における不純物の伝導か又はイオン伝導によるものと思われる。周波数を上げていくにつれて, そのイオン伝導の帰与は減少し, 相転移に関する ϵ'' の不連続的变化がしだいに明らかになってくる。1 MHzで ϵ'' ジャンプは最大になり, さらに高周波になるにつれて, 再びそれは減少していく。この様子は後に述べるように, 強誘電性に関する自発分極の分散周波数は約1 MHzであることを示している。

分極方向(c軸)と垂直なa軸, b軸方向の誘電率は, 本来かぎりなく零に近いほど小さいはずである。高感度の測定によって, 図7, 8に示されているように, 相転移点で誘電率の階段状増加が観測できた。この測定と比較すると自発分極方向(c軸)の誘電率の値自身も小さい。このことも合わせて考えるとNINOのこの相転移は, 電気分極の相互作用が原因となる直接型強誘電性相転移でなく, 他に原因のある間接型構造相転移であることがわかる。

図7に対応するコール・コール図を図10に示す。デバイ型の分散を示す円弧と, イオン伝導に

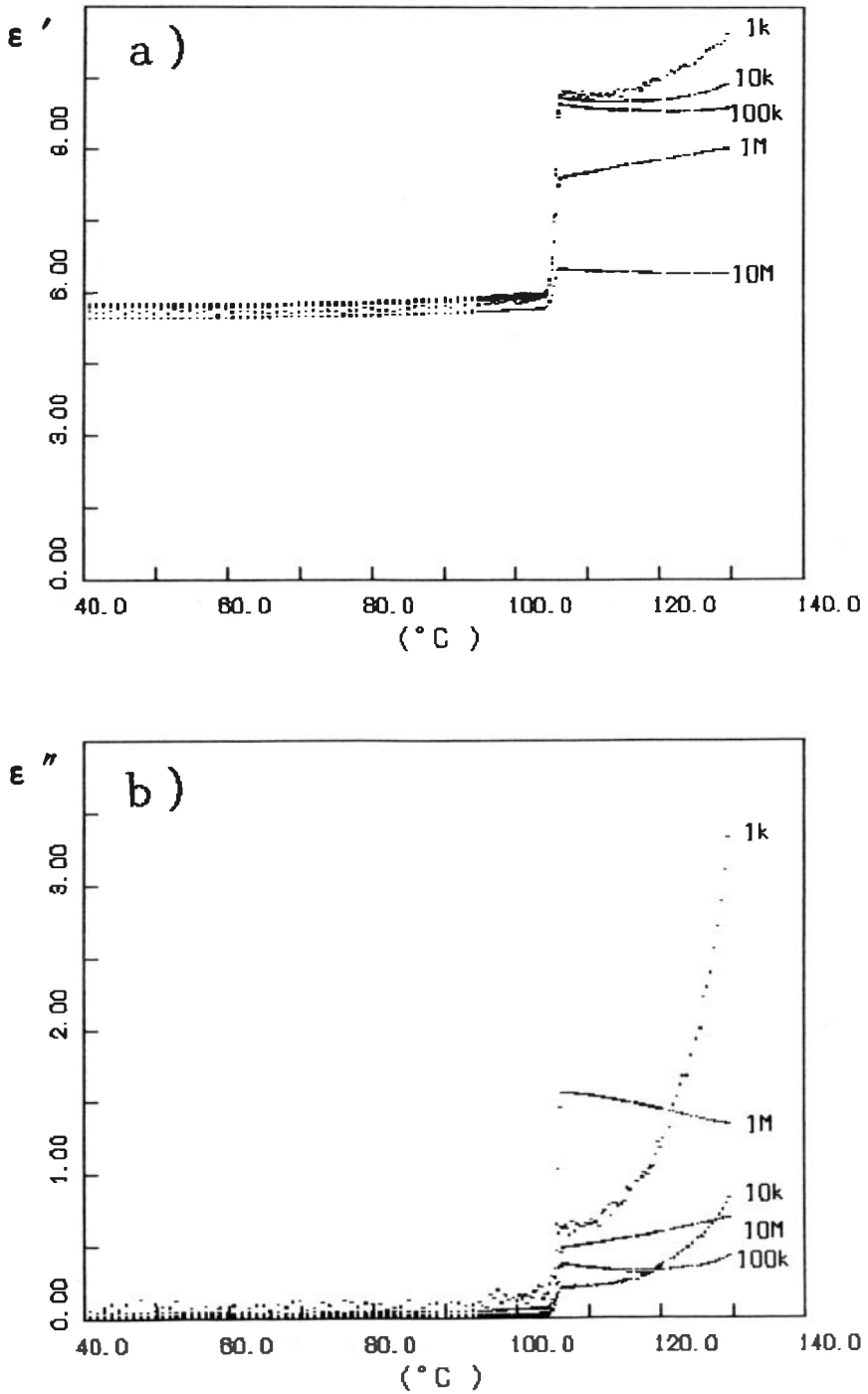


図7. NINO の a 軸方向の誘電率の温度依存性
 a) 誘電率の実数部 ϵ' b) 誘電率の虚数部 ϵ'' .
 図中の数字は測定周波数.

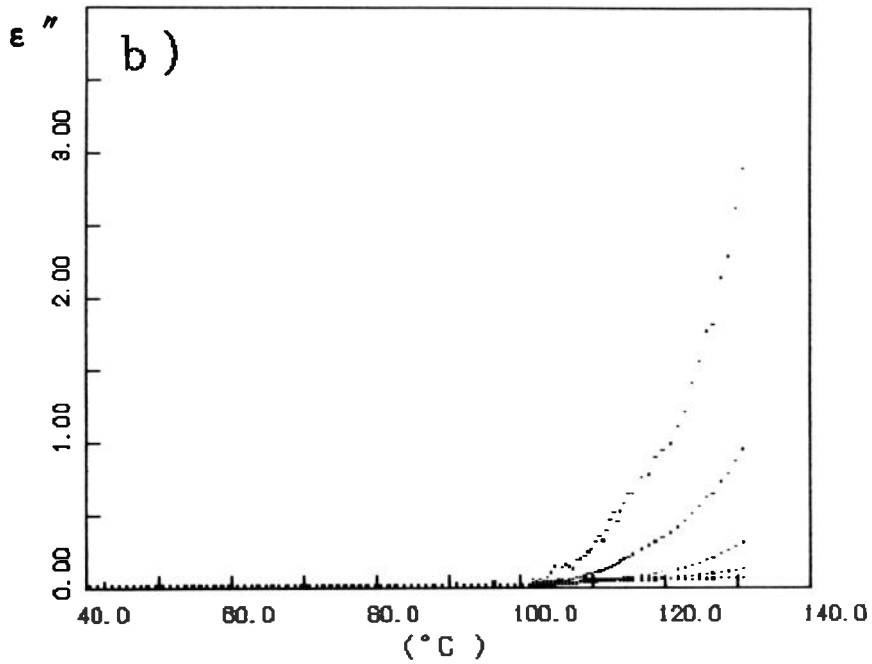
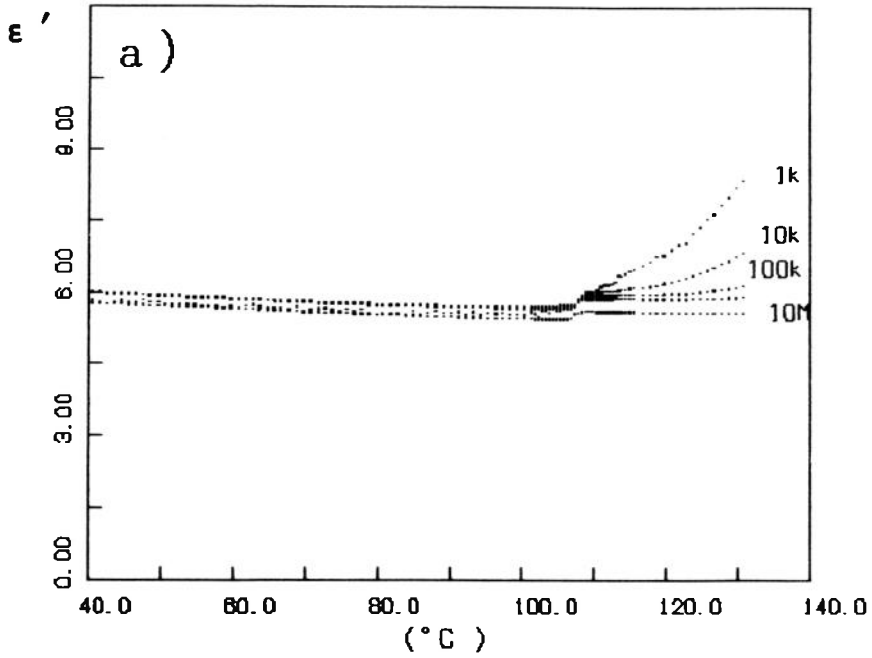


図8. NINO の b 軸方向の誘電率の温度依存性
a) 誘電率の実数部 ϵ' b) 誘電率の虚数部 ϵ'' .
図中の数字は測定周波数。

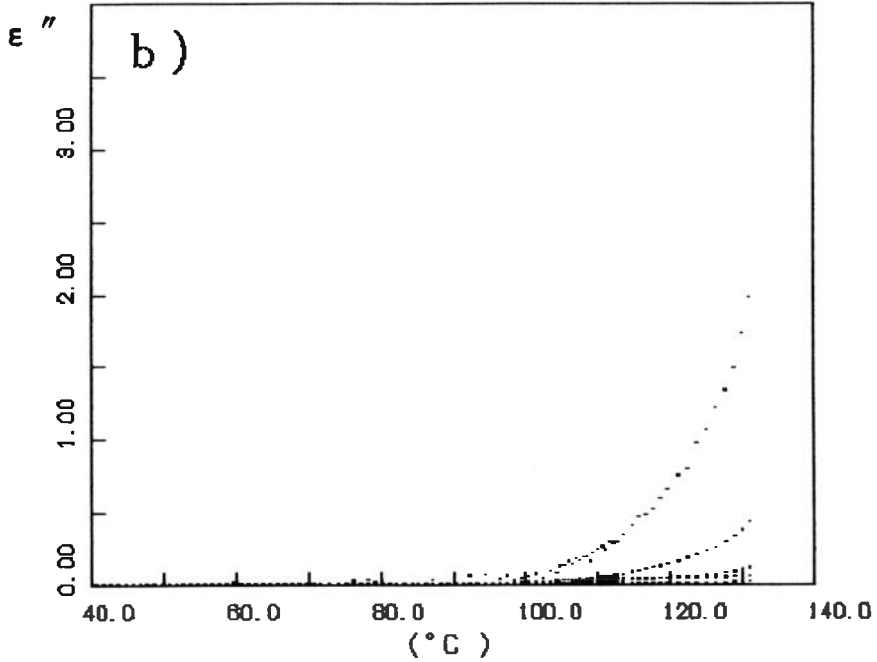
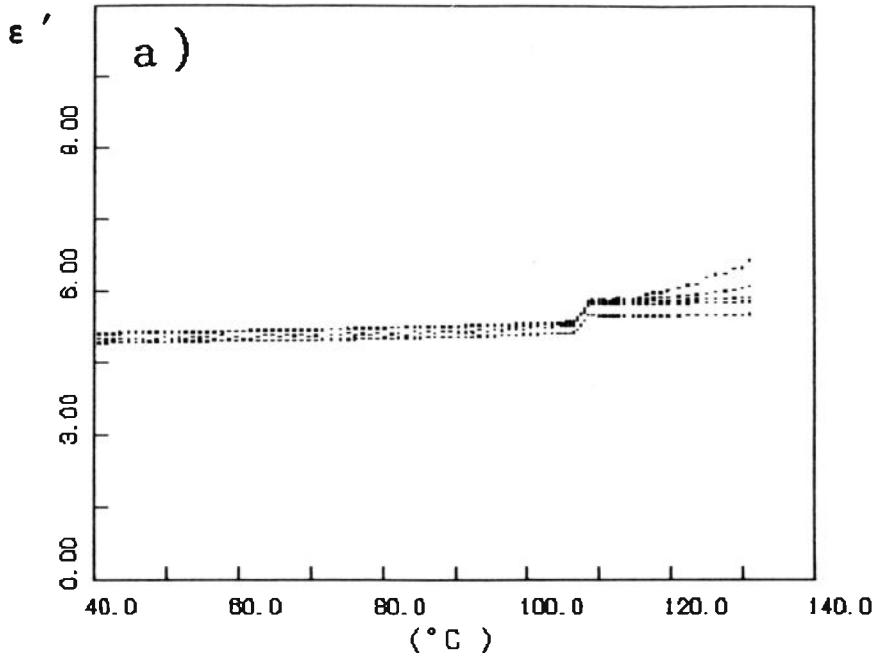


図9. NINO の c 軸方向の誘電率の温度依存性
a) 誘電率の実数部 ϵ' b) 誘電率の虚数部 ϵ'' 。

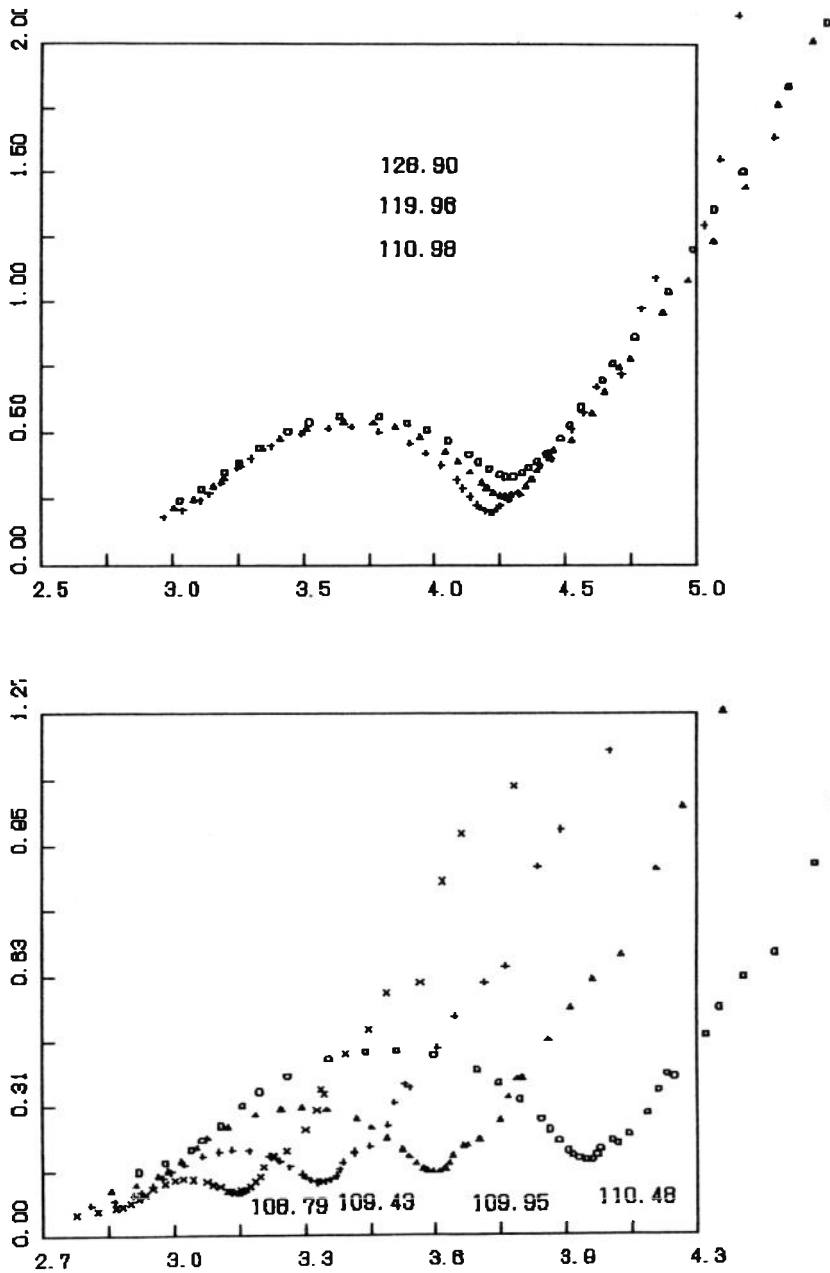


図10. 誘電率 (a 軸方向) のコール・コール図 (横軸に ϵ' , 縦軸に ϵ'' をとる)
 a) 転移点より高温側 b) 転移点より低温側。

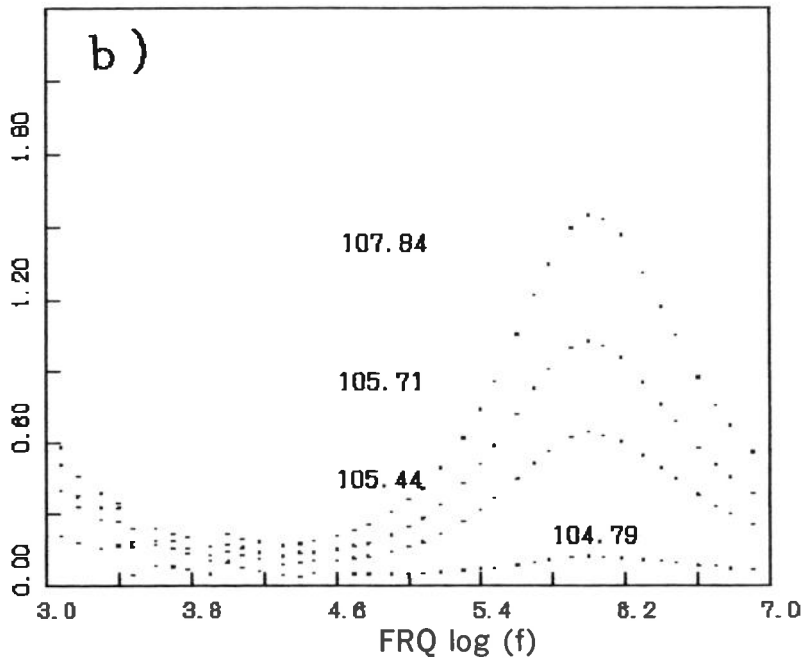
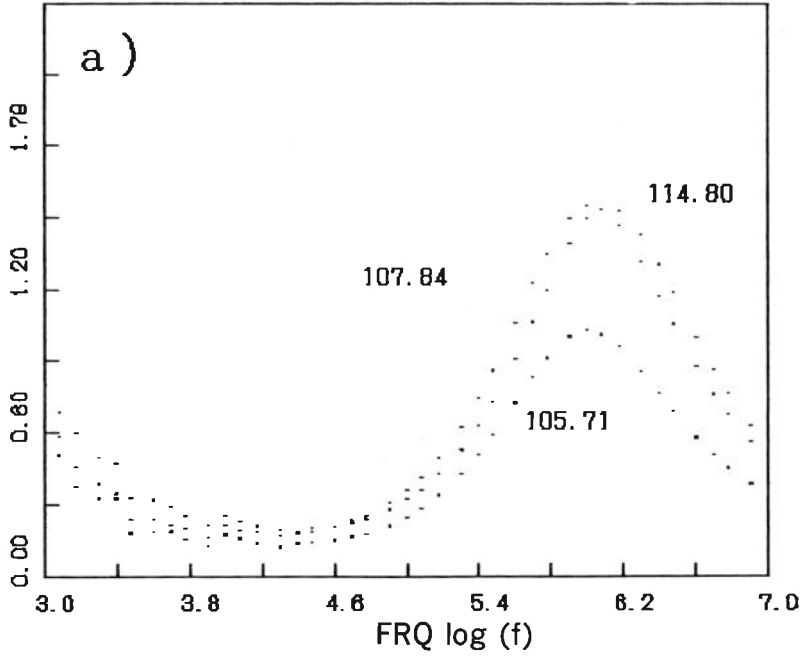


図11. 誘電率 (a 軸方向) の虚数部の周波数依存性
a) 転移点より高温側 b) 転移点より低温側。横軸は周波数の対数表示である。

関係する低周波領域の直線の部分とに分かれる。相転移温度近傍の円弧の最高点の周波数はほとんど同じ変わらない。同じ測定データの ϵ'' の周波数変化をグラフにしたものを図11に示す。低周波領域のイオン伝導による帰与と自発分極によるピークが見られる。この図からも、自発分極の分散周波数（ピークの周波数）は相転移に近いところでもほとんど変化しない。すなわち、臨界緩和が起こっていないことを示し、NINOの相転移は間接型1次構造相転移である。

5. D-Eヒステリシス, パイロ電気測定

NINOの室温の空間対称性が $Pbn2_1$ であるで、電氣的極性であるが、分極反転が起これば強誘電体である。この点を確認するため、D-Eヒステリシス曲線の観測とパイロ電気の測定を行った。

相転移点近傍の低温側でヒステリシスの観測を試みた。試料には4KV/cm, 60Hzの交流電圧を加えた。室温から相転移点に近づくにつれて ϵ'' の増加に対応して電気伝導が増加して、位相はどんどん変化する。相転移点に近づいて適当な位相合わせを行っても、D-Eヒステリシス曲線はえられなかった。

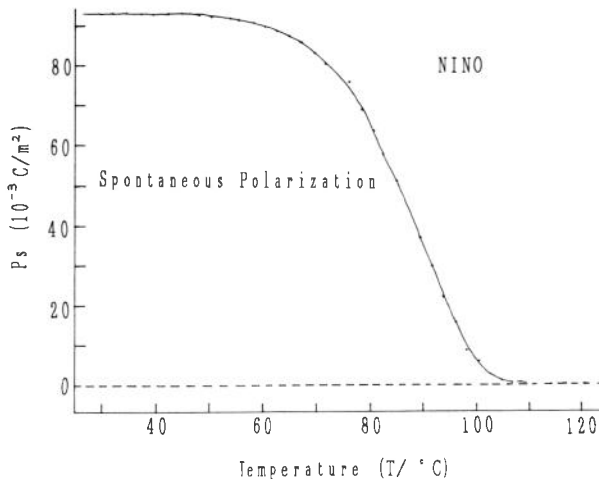


図12. パイロ電気測定法による発生電圧の温度依存性

パイロ電気の測定結果を図12に示す。ポーリングを行うため相転移より高温で1.8KV/cmの直流電圧を加えたまま室温まで温度を下げ、電極をショートし、その後振動容量形電圧計(TR8140アドバンテスト)に結び、温度を上昇させ、電圧を測った。結果は、ポーリング電圧の極性を逆にしたとき、逆の電圧が発生した。しかし、相転移点での電圧の不連続はみられない。またこの電圧を分極に対応させると、普通の強誘電体の場合に比べて大きすぎる。分子性結晶の場合、パイロ電気は、大きいことも多いが、それにしても大きすぎる。以上のことから、この電荷は、自発分極による電荷でなく、不純物やイオン伝導にもなって移動した電荷が結晶格子中にトラッ

ブされたものであろうと考えたほうが妥当であろう。以上ヒステリシス曲線、パイロ電気の測定から自発分極の反転及びその値を求めることはできなかった。

6. ま と め

NINO の新しい相転移と室温が強誘電相であることを発見するために、X線回折、DSC と誘電率測定を行った。X線回折からは、室温構造を決めた。DSC 測定によって新しい相転移を見つけた。誘電率測定からこの相転移が間接型一次構造相転移であることがわかった。パイロ電気、D-E ヒステリシスの観測からは、室温相が強誘電相である確認は取れなかった。今後残された問題として、NINO の自発分極の大きさを求めること、自発分極のいない手を確定すること、そして、相転移点より高温の相における結晶構造の解析などがある。また NINO に類似の構造をもつ一次元鎖構造をもつ多くの結晶の研究がこれからの問題として残されている。

この研究では、結晶作成、X線回折測定について大阪大学の伊達宗行研究室の吉田立博士、誘電率測定などには名古屋大学工学部の石橋善弘研究室の岩田真氏達の協力の下に行われたことを記して、感謝を致します。

参 考 文 献

- 1) F. D. M. Haldane: Phys. Lett. 93A (1983) 464, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1153.
- 2) I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 799, Comm. Math. Phys. 115 (1987) 477.
- 3) R. Botet and J. Jullien: Phys. Rev. B 27 (1983) 613, R. Botet, J. Jullien, and M. Kolb: ibid. 28 (1983) 3914.
- 4) M. P. Nightingale and H. W. J. Blote: Phys. Rev. B 33 (1986) 659.
- 5) J. B. Parkinson and J. C. Bonner: Phys. Rev. B32 (1985) 4703.
- 6) A. Moreo: Phys. Rev. B35 (1987) 8562.
- 7) H. Betsuyaku: Phys. Rev. B36 (1987) 799.
- 8) M. Takahashi: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 474.
- 9) Yu A. Kosevich and A. V. Chubukov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 91 (1986) 1105 [Sov. Phys. -JETP 64 (1986) 654].
- 10) I. Affleck: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 474.
- 11) T. Sakai and M. Takahashi: Phys. Rev. B 42 (1990) 4537.
- 12) W. J. L. Buyers, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach and K. Hirakawa: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 371.
- 13) J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, and W. G. Stirling: Europhys. Lett. 3 (1987) 945.
- 14) K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A. Yamagishi and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 86.
- 15) Y. Ajiro, T. Goto, H. Kikuchi, T. Sakakibara and T. Inami: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1424.
- 16) J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, J. Ribas, W. G. Stirling and C. Vettier: J. Appl. Phys. 63 (1988) 3538.
- 17) A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Rowbottom and A. H. White: Aust. J. Chem. 34 (1981) 2159.

- 18) A. Meyer, A. Gleizes, J. Girerd, M. Verdaguer and O. Kahn: *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1729.
- 19) D. T. Cromer and J. T. Waber: "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, UK.
- 20) TEXSAN TEXRAY Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985).
- 21) M. Fukui and T. Yosida: *J. Phys. Soc. Jpn.* 60 (1991) 739.