強弾性と仮想的高温相

Ferroelasticity and hypothetical high-temperature phase

沢田 昭 勝 (Akikatsu Sawada)*

1. はじめに

「強弾性 (ferroelasticity)」および「仮想的高温相」という概念は、ともに相津によって提唱されたものであるが、結晶の機械的特性や双晶の起因を理解する上で重要な概念とおもわれる。

「強弾性」は次のように定義されている¹⁾。すなわち外力のない状態において結晶が二つ以上の配向状態 (orientation state) をもち、適当な外力をかけることによって、これらの状態間を遷移できるとき、これを強弾性とよび、そのような結晶を強弾性体とよぶ。たとえば第1図に示すように orthorhombic から monoclinic へ相転移する場合を考えよう。monoclinic 相になると、一つの軸角が 90° から $(90^\circ - \alpha)$ へ変化する。この時、角度 α は、(a) のように正になる場合と (b) のように負になる場合の二つの状態が可能である。角度 α は自発ずれ歪み x_s (spontaneous shear strain) に対応するから (a) と (b) の状態をそれぞれ “ $+x_s$ 状態” と “ $-x_s$ 状態” とよぶことができる。我々はここで第1図に矢印で示すようなずれ応力 X (shear stress) をかけ

第1図 orthorhombic (点線) から monoclinic (実線) に相転移した時にできる二つの配向状態。

* 名古屋大学工学部人工結晶研究施設

第2図 (a) 強弾性体における応力 X 対歪 x のヒステリシス曲線。 x_s は自発歪み, X_c は抗応力とよばれる。(b) 強磁性体, (c) 強誘電体におけるヒステリシス曲線。

るとしよう。すると直観的にもわかるように、結晶は (a) の状態から (b) の状態へ移る方がエネルギー的に得である。また反対に、逆のずれ応力をかければ、(b) の状態から (a) の状態へ移すことができる。つまり二つの結晶の状態間を外力によってスイッチできる。第2図(a)は、この結晶の応力 X 対歪 x の関係を示したもので、明らかにこれは応力と歪みに関するヒステリシス曲線と呼ぶべきものである。その理由は、(b) 図に示す強磁性体 (ferromagnetics) の場合や (c) 図に示す強誘電体 (ferroelectrics) の場合との対応関係をみれば明らかである。(a) 図において、外力 $X=0$ における歪み x_s を“自発歪み (spontaneous strain)”とよび、“ $+x_s$ 状態”から“ $-x_s$ 状態”へ移すのに必要な外力 X_c を“抗応力 (coercive stress)”とよぶ。

今までに報告されている多くの強弾性体では、自発歪み x_s は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ (monoclinic の角度 α にすると $\alpha = 0.1^\circ \sim 1^\circ$) のオーダーであり、抗応力 X_c は $10^{-1} \sim 10^2$ kgw/cm^2 のオーダーである。抗応力がたまたま非常に大きく、結晶の破壊応力を越すような場合には、強弾性現象は観測されず、強弾性体とは呼ばれない。また多くの場合抗応力は温度の関数であり、高温になる程抗応力が小さくなる。しばしばある温度以上では第2図(a)のようなスイッチングを示すが、温度を下げると抗応力が大きくなって実際にはスイッチング出来なくなることもある。強弾性の現在の定義は、ある温度範囲だけでしか実際に強弾性が実現できなくても、その結晶は強弾性体とよばれる。

強弾性の定義に使われている配向状態とは多くの場合、双晶分域に対応する。また今まで報告されてきた多くの場合は、高対称相から低対称相へ相転移する際に出現する、いわゆる転移双晶 (transformation twin) の場合である。そこで以下では、転移双晶に伴う強弾性体に話を限ろう。

第1表に今までに報告されてきた主な強弾性体の例をあげる²⁾。ここで Z. B. 型 (zone boundary 型) とかいてあるのは、高対称相から低対称相に相転移するとき、

第1表 強弾性体の例。Z. B. 型では superlattice が出来る。Z. C. 型では unit cell の大きさはほぼ変らない。c_{ij} は弾性定数。

symmetry change	結 晶 (略称)	T _c (°C)	Remarks
(a) cubic-tetragonal	SrTiO ₃	-163	Z. B. 型
	CsPbCl ₃	47	Z. B. 型
	V ₃ Si	-252	Z. C. 型, ($c_{11}-c_{12}$) →0
	Ca ₂ Sr(C ₂ H ₅ CO ₂) ₆ (DSP)	仮想	Z. B. 型
(b) cubic-orthorhombic	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl (ボラサイト)	265	Z. B. 型, 強誘電体
	K ₂ Mn ₂ (SO ₄) ₃	-72	Z. C. 型
(c) cubic-monoclinic	(NH ₄) ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	-172	? 強誘電体
(d) tetragonal-orthorhombic	Gd ₂ (MoO ₄) ₃ (GMO)	160	Z. B. 型, 強誘電体
	KH ₂ PO ₄ (KDP)	-152	Z. C. 型, 強誘電体
	NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP)	-125	Z. B. 型
(e) tetragonal-monoclinic	BiVO ₄	255	Z. C. 型
	LaNbO ₄	495	Z. C. 型
(f) orthorhombic-monoclinic	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O (RS)	24	Z. C. 型, 強誘電体
	NH ₄ NaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O (ARS)	-164	Z. B. 型, 強誘電体
	LiNH ₄ C ₄ H ₄ O ₆ ·H ₂ O (LAT)	-175	Z. C. 型, 強誘電体
	LaP ₃ O ₁₄	120	Z. C. 型, c_{55} →0
	NH ₄ HSO ₄	仮想	Z. B. 型
	KH ₃ (SeO ₃) ₂	-62	Z. C. 型, c_{44} →0
(g) hexagonal-orthorhombic	(NH ₄) ₂ SO ₄	仮想	Z. B. 型
	K ₂ SO ₄	587	Z. B. 型
	(CH ₃ NHCH ₂ COOH) ₃ ·CaCl ₂ (TSCC)	仮想	Z. B. 型
(h) hexagonal-monoclinic	Sb ₅ O ₇ I	208	Z. B. 型
(i) trigonal-monoclinic	Pb ₃ (PO ₄) ₂	185	Z. B. 型

低対称相で超格子反射があらわれ、従って結晶の単位胞の体積が高対称相のその二倍とか四倍とかに増加する場合である。一方 Z. C. (zone center 型) 型では、単位胞の大きさがほぼ変らない場合に相当する。

次に「仮想的高温相」について説明しよう³⁾。ある結晶構造が与えられたとき、その構造がより高い対称性をもつ構造から“わずかに歪んだ構造”とみなし得るとき、その高対称相をプロトタイプ (原型相) とよぶ。プロトタイプは多くの場合、高温相として出現するが、特別な場合として、たまたま融点あるいは熱分解温度以上にあると推定され、実際には出現しない場合がある。このような時、そのプロトタイプを

“仮想的プロトタイプ” または高温側にその相があると推定される場合 “仮想的高温相” とよぶ。

上にのべた定義は非常にあいまいにみえる。つまり “わずかに歪んだ” という表現がどの程度の歪みまで適用してよいのか判断できないからである。またもう一つの反論は、「たとえそのような仮想的な相を導入しても、実現しない相では構造解析も出来ないし、意味がないのではないか？」というものである。実際 “仮想的な相” を導入しても、単に説明の言葉が変わっただけで何ら新しいことが導けなければ、それは意味のないものである。しかし、以下でみるように、“仮想的高温相” を導入することにより、その結晶の特性がより深く理解できるばかりでなく、新しい現象を予測するヒントが得られることがある。我々は、二つの結晶の場合を例にあげてそれを説明しよう。

2. 硫酸 (NH_4) $_2\text{SO}_4$ の強弾性と仮想的 hexagonal 相

硫酸アンモニウム (通称硫酸) は、1956 年に強誘電性が発見され⁴⁾、それ以来、強誘電相転移 (転移点 $T_c = -50^\circ\text{C}$) を中心として、誘電測定、光散乱、磁気共鳴など多くの研究がなされてきた⁵⁾。結晶構造も X 線、中性子散乱により詳しくなされているが、それによれば室温の空間群は

$$\text{orthorhombic } D_{2h}^{16} - Pnam (Z=4)$$

であり、格子定数は、

$$a_0 = 7.782 \text{ \AA}, \quad b_0 = 10.636 \text{ \AA}, \quad c_0 = 5.993 \text{ \AA}$$

である⁶⁾。第 3 図は硫酸の室温の構造で、 NH_4^+ 四面体基はやや小さく、 SO_4^{2-} 四面体基はやや大きくなっている。この図では、構造解析の文献の通り International Tables に従って単位胞の原点は inversion center にとってある。

ところで、実際硫酸の単結晶を水溶液から作って、偏光顕微鏡で a_0 軸にそって観察すると b_0 軸 (または c_0 軸) が互に 60° 異なる双晶がしばしばみられる。これは非

第 3 図 硫酸の室温における結晶構造 (D_{2h}^{16})⁶⁾。単位胞の原点は International Tables に従って inversion center にとってある。

常に古く (1912 年) から知られていることであった。しかしこの硫安の 60° 双晶は、強誘電性と直接的には関係がないと考えられ、誘電体研究者からは見過ごされていた。1959 年頃、巻田および高木は、この硫安の双晶に力をかけると、双晶面がゆっくりと動いてゆくことを見つけた。つまり現在でいう強弾性という現象をみつけていたのである。当時は転位 (dislocation) による双晶の説明が盛んであり、硫安の双晶も転位によって説明しようという試みがなされたが、成功しなかった。

最近この硫安の双晶の問題は、“仮想的高温相”を導入することによって、全面的に解決された⁷⁾⁸⁾。それをとくカギは、上にのべた格子定数をみると b_0 軸と c_0 軸の格子定数の比が、

$$b_0/c_0 = 1.774 \approx \sqrt{3}$$

という特別な値に近いことに気付くことと結晶構造の図を第 3 図のようでなく、原点をずらして第 4 図のように書き直すことである。第 4 図では簡単のため SO_4^{--} 四面体基のみを書き入れてある。一見してわかるように、構造は orthorhombic であるが、pseudo-hexagonal 構造とみなし得るものである。従ってここで、硫安は室温の

第 4 図 硫安の orthorhombic 相の結晶構造の模式図。 SO_4^{--} 四面体基のみをかき入れてある。単位胞の原点を、pseudo-hexagonal の c 軸上にずらしてある。

orthorhombic 相から温度をあげてゆくと hexagonal 相になるかも知れないと考えるのは当然である。しかしよく知られているように硫安は加熱すると 350°C 近くで熱分解して、実際には hexagonal 相は実現されない。

我々はここで“仮想的な hexagonal 相”を導入し、さらに“仮想的な hexagonal-orthorhombic 相転移”を考えることにする。

では、硫安の“仮想的 hexagonal 相”はどのような結晶構造であろうか？ まず空間群について考えると、それは、次の二つの条件

①室温相の空間群が $D_{2h}^{25}-Pnam$ であること

②室温相で三種類のドメインができること

を用いると、hexagonal 相の空間群は

$$\text{hexagonal } D_{6h}^4-P6_3/mmc (Z=2)$$

であろうと推定される*。

さらに hexagonal 相の詳しい結晶構造については、次の二つの条件

①室温の結晶構造は第4図のようであること

②hexagonal の空間群は $D_{6h}^4-P6_3/mmc$ であること

を用いると、hexagonal 相の結晶構造は第5図のようであろうと推定される。ここでは再び SO_4^{2-} 四面体基のみかき入れてある。ここで重要なことは、orthorhombic 相では SO_4^{2-} 四面体基は、一つの頂点が上向き（または下向き）の配向をとるというように配向が定まっている。つまり SO_4^{2-} 四面体基は order の状態にある。一方 hexagonal 相では、 $P6_3/mmc$ の6回軸に垂直な鏡映対称を作るためには、 SO_4^{2-} 四面体基は、上向きと下向きの配向をポンポンとたび移って両者を等確率で占めると考えなければならない。つまり SO_4^{2-} 四面体基は disorder 状態にあると推定されるのである。従って硫安の仮想的な hexagonal-orthorhombic 相転移は、 SO_4^{2-} 四面体基に関する order-disorder の相転移であると結論される。

次に、このような“仮想的高温相”および“仮想的相転移”を導入したとき、どのようなメリットがあるか考えよう。

(1) 始めにのべた硫安の 60° 双晶がなぜ出現するか、またなぜ外力によって双晶面が動くか、という事が簡単に理解できる。orthorhombic 相だけを考えていれば 60° という角度は不思議な角度であるが、hexagonal 相を考えれば、6回回転軸が存在するから至極当然な角度である。また双晶面が移動するためには、 SO_4^{2-} 四面体基が上

* これを導くとき、hexagonal-orthorhombic 相転移は二次転移であり、従って hexagonal 相の空間群は、orthorhombic 相の空間群 D_{2h}^{25} の上位群であると仮定している。具体的な導き方は“ランダウの二次相転移論”という群論的手法を使うと便利である。ランダウ・リフシッツ「統計物理学」(第二版、岩波書店) p. 542.

第5図 硫安の仮想的 hexagonal 相における結晶構造 (D_{6h}) の模式図。 SO_4^{2-} 四面体基のみかき入れてあり、四面体基は上向き状態と下向き状態を等確率で占め、6回軸に垂直にミラー対称が生ずる。

向きの状態から下向きの状態へ（あるいは逆に下向きから上向きへ）反転することが必要である。しかしこれも hexagonal 相において、上向き状態と下向き状態の間をとり移っていたのであるから、orthorhombic 相になっても SO_4^{2-} 四面体基が反転するということはそれ程困難ではないと考えてよいであろう。

(2) 室温において硫安と同型である硫酸カリ K_2SO_4 やセレン酸カリ K_2SeO_4 は、高温にあげると hexagonal 相に相転移する。転移点はそれぞれ $587^\circ C$ と $472^\circ C$ である。このことは古くから知られたことであり、また実際に偏光顕微鏡下で観察すると光学的一軸性結晶に相転移することで確認できる⁹⁾。そして硫安の場合と似た 60° 双晶が K_2SO_4 や K_2SeO_4 にもしばしば現われる。我々は硫安の場合には“仮想的”であった hexagonal 相が K_2SO_4 や K_2SeO_4 では実現されているのであろうと考えて、これらの結晶が強弾性を示すかどうか実験してみた。その結果 K_2SO_4 も K_2SeO_4 も室温においては外から力をかけても双晶は変化しないが、温度を $300^\circ C$ 位にあげると、硫安と同じように強弾性を示すことがわかった¹⁰⁾。従って我々の考えによれば K_2SO_4 も K_2SeO_4 も hexagonal 相の空間群は $D_{6h}^1-P6_3/mmc$ であると推定される。しかしながら、それまで報告されていた K_2SO_4 の空間群は $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$ ¹²⁾ あるいは $C_{6v}^1-P6_3mc$ ¹²⁾ とされていた。これらの構造では SO_4^{2-} 四面体基が上向きまたは下向きの状態に固定した order state の構造になっており、これは我々の強弾性の実験事実と両立し難いものであった。最近 X 線による精密な構造解析がなされ、 K_2SO_4 の空間群は $D_{6h}^1-P6_3/mmc$ であることが判明した^{13), 14)}。以上の結果をまとめると硫安系結晶の相転移系列は第6図に示ようになる。

第6図 硫酸アンモニウムと硫酸カリの相転移系列。 (D_{6h}^4) の()は仮想的な相であることを示す。

このように硫酸アンモニウムの場合“仮想的な高温相”を導入することによって、orthorhombicの結晶には奇異に思われた 60° 双晶の起因が明らかになったばかりでなく、それまであいまいであった K_2SO_4 の高温相の結晶構造をきめるカギを与えるものとなった。

3. プロピオン酸ストロンチウムカルシウム $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の強弾性と仮想的 cubic 相

$\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ は、硫酸と同様に、強誘電体の一つである。強誘電相転移点 $T_c = 8^\circ\text{C}$ で、それ以上では常誘電的で空間群は

$$\text{tetragonal } D_4^1 - P 4_1 2_1 2 (\text{or } D_4^2 - P 4_3 2_1 2) (Z=4)$$

であり、室温の格子定数は

$$a_T = 12.53 \text{ \AA}, \quad c_T = 17.26 \text{ \AA}$$

である¹⁵⁾。X線による結晶構造を第7図に示す。原点のとり方は再び International Tables に従って2回らせん軸上にとっている。

硫酸の教訓として、結晶の軸比をしらべてみることは重要である。そこでこの結晶の a_T 軸と c_T 軸の比をとると

$$c_T/a_T = 1.377 \approx \sqrt{2}$$

という特別の関係のあることがわかる。さらに単位胞の原点をずらし、座標軸を 45° 回転した図をかく (第8図)。ここで再び簡単のため Ca^{++} イオンと Sr^{++} イオンのみをかき入れてある。これを見ると一見してわかるように、この tetragonal 相は、pseudo-cubic 相とみなせるものである。そこで硫酸の時と同様に“仮想的 cubic

第 7 図 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の室温における結晶構造 (D_4^{15})。tetragonal の軸および単位胞の原点は、International Tables に従っている。

第 8 図 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の tetragonal 相の結晶構造の模式図， Ca^{++} と Sr^{++} のみかき入れてある。pseudo-cubic の a_c 軸は、第 7 図を 45° 回転したものになっている。単位胞の原点も第 7 図の原点からずらしてあることに注意。

相”を導入し，“仮想的な cubic-tetragonal 相転移”を考えてみる。

硫安の場合と全く同じ手法を使うと， $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の仮想的 cubic 相の空間群は

第9図 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の仮想的 cubic 相の結晶構造 (O_h^1) の模式図。

cubic $\text{O}_h^1\text{-}Fd3m$ ($Z=2$)

と推定される。 Ca^{++} と Sr^{++} の位置を第9図に示す。

ではこのような“仮想的高温相”，を導入することによってどんな新しいことが得られるであろうか？

(1) この cubic-tetragonal 相転移では，tetragonal の主軸 (c_T 軸) は，もとの cubic の a_C, b_C, c_C 軸のいずれかと一致する。従って tetragonal 相では三つのドメインが可能である。しかし硫酸の場合とちがって， $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の結晶を水溶液から成長させても双晶は観測されない。しかし我々は，もしこの結晶が強弾性体なら外力によって双晶がつくり出せるかも知れないと考え，単結晶の一つの pseudo-cubic 軸にそって圧縮応力をかけてみた。結果は第10図に示すように予想通り，新しいドメインが発生し，それが成長してゆくのがわかる¹⁶⁾。圧縮応力をかけた方向が新しい tetragonal の c_T 軸になることは，偏光顕微鏡下で一軸性になることで確認できる*。

つまり $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の転移に由来する双晶は，as-grown の結晶中にはあらわれないが，外から力かけることによって新しく作り出すことができるのである。

(2) この結晶には

* この結晶は，室温において点群 D_4 からわかるように，旋光性 (Optical rotation) を示す。強弾性によって新しく生じたドメインの旋光能は，もとの結晶に対し反対の符号をもつ¹⁶⁾。

第 10 図 tetragonal 相における $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の強弾性現象。
pseudo-cubic 軸方向から圧縮応力をかけると双晶をつくる
ことができる¹⁶⁾。

の他に

の塩が知られている。この三つの塩の圧力相図を第 11 図に示す^{17,18)}。一見してわかるように、Sr 塩と Pb 塩は、ほとんど同じ相図である。しかし Ba 塩はかなりちがった様子を示している。特に Ba 塩の I 相（一気圧、室温相）は tetragonal でなく cubic である。さらにこの構造は 1935 年に仁田らにより cubic の $\text{O}_h^h\text{-Fd}3m$ である報告されていた¹⁹⁾。これは我々が Sr 塩で“仮想的 cubic 相”と呼んだものと全く一致するものである。

さらに重要なことは、低温で Sr 塩と Pb 塩は強誘電性を示すにもかかわらず、Ba 塩はなぜか強誘電性を示さず、またその理由も明らかでなかった。

群論を用いた解析結果によると O_h^- 群から相転移により

第11図 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$, $\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ および
 $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の圧力相図。^{17), 18)}

の二つの場合が可能である*。

我々は Ba 塩の II 相（一気圧，低温相）を調べたところ，この相は，上記の (b) のケースに相当し，従って強誘電性を示さないことを見出した。ここまで来るとあとの推論は簡単である。つまり，残る (a) のケースは高压相である IV 相に相当し，従って IV 相の空間群は tetragonal の D_4 であろう。さらに高压低温相である V 相が強

第12図 $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の圧力誘起の V 相における強誘電ヒステリシスループ，横軸は電場，縦軸は電気変位。
 (圧力 $p=1.5$ kbar, 温度 $T=-9.8^\circ\text{C}$)

* ここで考えているのは，cubic 相のブリルアンゾーンの X 点²⁰⁾とよばれる点に超格子反射があらわれる場合に限っている。

第 13 図 Sr 塩, Pb 塩, Ba 塩の相転移系列。(O_h⁷) の () は仮想的相であることを示す。Sr 塩, Pb 塩は大気圧の場合であるに
対し, Ba 塩は p=3 kbar の圧力下であることを注意。

誘電相である可能性が高いと予想される。

実際, 約 1.5 kbar の圧力をかけて結晶に電場をかける実験を行ったところ, V 相において第 12 図に示すような, 電気変位 D 対電場 E のヒステリシス曲線が得られた²¹⁾。これは明らかにこの相が強誘電相であることを示すものである。さらにもう一つの高压相である VI 相も強誘電性を示すことがわかった²²⁾。このような結果を統合すると, Sr 塩, Pb 塩, Ba 塩の三つの塩の相の関係は第 13 図に示すものとなる。

このように Ca₂Sr(C₂H₅CO₂)₆ の結晶の場合には, “仮想的高温相” を導入することによって Ca₂Sr(C₂H₅CO₂)₆ の強弾性現象を見出したばかりでなく, 同系列の Ba 塩において圧力誘起の強誘電性を見出すカギとなったのである。

4. お わ り に

現在までに強弾性体であると報告された結晶の数は非常に多い。特に転移双晶の場合, 転移点近傍では普通抗応力が小さく, 多くの場合強弾性現象が期待できる。また強弾性をしらべる実験装置も, 偏光顕微鏡と外から力をかけられるようにした高温(あるいは低温)ステージだけでよい。従ってある結晶が双晶構造をもつ場合には, 強弾性のテストを行うことによって, かなりの情報が得られると思われる。

筆者は, 強弾性体の数はこれからますます増加してゆき, さらにその中から強弾

性現象が他の物理現象（例えば強誘電性，強磁性など）とカップルしてさらに興味深い現象を示す結晶が出てくるのではないかと期待している。

次に“仮想的高温相”について考えると，Wyckoff の本などを見ると，「ある結晶からわずかに歪んだ結晶」という場合が多く見られる²³⁾。このような場合，その結晶の高対称相にもどり，もっと広い視野からその結晶の特性や同じ系列に属するその他の結晶の性質を見なおして見ると，新たな展望がひらかれるかも知れない。

最後に「鉱物と相変化に関する研究」の研究会に御招き頂き，また本稿を書くように御すすめ頂きました東工大の岩井津一教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) Aizu, K.: J. Phys. Soc. Japan **27**, 387, (1969).
弾弾性についての解説は，
熊田明生：応用物理 **43**, 443, (1973).
城石芳博・沢田正三：日本物理学会誌 **31**, 128, (1976).
石橋善弘・沢田昭勝・高木 豊：日本結晶学会誌 **18**, 307, (1976).
中村輝太郎：固体物理 **14**, 63, (1979).
沢田昭勝・石橋善弘：固体物理 **14**, 464, (1979).
- 2) 弾弾性体の例については
Sapriel, J.: Phys. Rev. **B12**, 5128, (1975).
Arahams, S. C.: Mat. Res. Bull. **6**, 881, (1971).
Toledano, J. C.: Ann. Telecommun. **29**, 249, (1974).
- 3) Aizu, K.: J. Phys. Soc. Japan **36**, 937, (1974).
- 4) Matthias, B. T. and Remeika, J. P.: Phys. Rev. **103**, 262, (1956).
- 5) 硫安の強誘電相転移についての解説は，
沢田昭勝：固体物理 **13**, 30, (1978).
- 6) Schlemper, E. O. and Hamilton, W. C.: Phys. Rev. **44**, 4498, (1966).
- 7) Makita, Y., Sawada, A. and Takagi, Y.: J. Phys. Soc. Japan **41**, 167, (1976).
- 8) Sawada, A., Makita, Y. and Takagi, Y.: J. Phys. Soc. Japan **41**, 174., (1976).
- 9) K_2SO_4 についての解説は
岩井津一・坂井和雄・渡辺哲夫：固体物理 **8**, 43, (1973).
- 10) Shiozaki, S., Sawada, A., Ishibashi, Y. and Takagi, Y.: J. Phys. Soc. Japan **43**, 1314., (1977).
- 11) Pannetier, G. and Gaultier, M.: Bull. Soc. Chim. Fr., 1069, (1966).
- 12) Watanabe T., Sakai K. and Iwai S.: Acta Cryst. A **28**, S 187., (1972).
- 13) van den Berg, A. J. and Tunistra, F. T.: Acta Cryst. B **34**, 3177, (1978).
- 14) Iwai, S. and Miyake, M.: to be published in Acta Cryst.

- 15) Maruyama, H., Tomiie, Y., Mizutani, I., Yamazaki, Y., Uesu, Y., Yamada, N. and Kobayashi, J.: J. Phys. Soc. Japan **23**, 899, (1967).
- 16) Sawada, A., Ishibashi, Y. and Takagi, Y.: J. Phys. Soc. Japan **43**, 195, (1977).
- 17) Gesi, K. and Ozawa, K.: J. Phys. Soc. Japan **39**, 1026, (1975).
- 18) Gesi, K. and Ozawa, K.: J. Phys. Soc. Japan **38**, 467, (1975).
- 19) Nitta, I. and Watanabe, T.: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **26**, 164, (1935).
- 20) ブリルアンゾーンについての解説は
柳川禎章:「群と結晶」.(共立出版), 犬井鉄郎他:「応用群論」(裳華房).
- 21) Sawada, A., Kikugawa, T. and Ishibashi, Y.: J. Phys. Soc. Japan **46**, 871, (1979).
- 22) Ishibashi, Y., Kikugawa, T. and Sawada, A.: J. Phys. Soc. Japan **47**, 339, (1979).
- 23) Wyckoff R. W. G.: "Crystal Structures". Interscience Publishers, New York, (1963).

例えば low-cristobalite SiO_2 は実際は tetragonal 構造であるが, pseudo-cubic とみなせる (vol I. p.316). 硝酸ナトリウム NaNO_3 は, 実際は trigonal 構造であるが, cubic を歪ませたものとみなせる (vol I. p.359).

(1979年12月1日受理)