チオ尿素の不整合相における変調波の構造

北海道大学理学部 高 橋 功

Isao TAKAHASHI: Structure of the Incommensurate Phase in Thiourea

Modulated structure of thiourea has been re-analyzed in the framework of the rigid molecule model. It has revealed that the transverse modulation wave which corresponds to the ferroelectric mode inevitably accompanies the longitudinal component transformed under the B_{3g} irreducible representation. The relation between the non-ferroelectric mode and the strain energy peculiar to the incommensurate phase has been discussed on a structural standpoint.

1. はじめに

チオ尿素, $SC(NH_2)_2$ は強誘電体としては最も古くから不整合相の存在が知られている物質であり, 1970年代の前半までにかなり詳しい不整合相構造についての情報が得られている^{1)~4)}. 第1図に常誘電相(空間群 $Pbnm$)の c 軸投影図を示す. 不整合相は約 202~169 K で安定であり, それ以下の強誘電相では矢印で示されたような a - b 面内での回転変位(点群 mmm の B_{2u} モード)が生じ, b 軸方向に自発分極が発生する($Pb2_1m$). 不整合相は常誘電相の構造を平均構造として, c 軸方向に約 8 倍の周期を持った B_{2u}

モードに対応する横波変調が生じている構造であるとされている.

チオ尿素の複雑な構造相転移機構を解明すべく, 多くの物性研究がなされてきたが, その中でも中性子非弾性散乱によるソフト・モードの確認⁵⁾, 圧力-電場印加時に出現する多数の高次の整合相の発見^{6)~8)}, メモリー効果の研究⁹⁾ など X 線, 中性子線回折の果たしてきた役割は大きい. また最近ではピン止め効果やドメインの振舞いなど不整合相のダイナミクスに関する誘電的研究も報告されている^{10), 11)}. 次の段階としてこれまでに蓄積されてきた豊富な実験事実を基とした精密な微視的理論の構築が望まれている所であるが, そのために解明していかなければならない問題点も依然として少なくは無い. 例えば現象論的理解と¹²⁾, 現時点での相転移の微視的機構の理論的研究^{13)~15)} との対応は必ずしも明快ではない. また不整合相の発現を理解する上での基本的な問題の一つであると思われる不整合相の安定性に関する構造サイドからの議論も十分になされてきてはいない様である. 要するに我々はチオ尿素の強誘電相と常誘電相が同じ周期を持った結晶相であるのに, 何故 30 K 以上の広い温度範囲で不整合相が中間相として安定に存在し得るのかと言う問いに対する明確な答を未だ持ち得ていない段階にあると言える.

筆者らは上記の問題点を鑑み, 特に不整合相の起源を構造科学的な面から説明することを試みる

第1図 常誘電相の c 軸投影図

分子 1, 2 の重心は $z=1/4$ に, 3, 4 は $z=3/4$ に位置する. 矢印は B_{2u} 表現に属する回転モードの偏りを表す. 図中水素原子は省略されている.

為に各相の結晶構造の再検討を行ってきたのでここにその結果を報告したい^{16), 17)}。

2. 不整合構造とその解析

2.1 不整合相の対称性

四軸型回折計に設置されたクライオスタット内に円柱状に整形した単結晶を取り付け、X線回折データを測定した。温度の安定性は ± 0.4 K 以下であった。手始めに主反射、衛星反射の消滅則から不整合相の対称性を検討した。その結果第2図に見られる様に $00l \pm \delta$, $l = 2n+1$ の衛星反射が存在すること、強誘電相では $002n+1$ 反射はそれに対応する衛星反射に比べて非常に弱いこと（図では認められていない）が明らかになった。以上の事実は格子変調波に縦成分が存在しており、それに対応する原子変位が強誘電相では生じていないことを示している。このことから格子変調波を横波のみから成るとしていたこれまでの構造モデルは比較的粗いレベルの近似であることが判る。Tanisaki は既に衛星反射の非対称性を説明する為に回転的変位からなる縦成分を仮定して解析を行っている¹⁾。しかしここでは縦成分を分子外モードに属する c 軸方向の並進モードであると考えことにする。この仮定の基で、縦成分は、上述の消滅則より B_{3g} 表現に対応するモード

であることを一義的に示す事ができる¹⁶⁾。又強誘電相で $002n+1$ 反射が観測されなかったことも縦成分が中間相でのみ誘起される、即ち強誘電モード以外の成分からなることを支持している。

強誘電モードに対応しない縦成分の存在が実験的に確認されたことは不整合相の対称性にも反してはいない。何故ならば Γ 点での B_{2u} と B_{3g} 表現は波数 $q = \delta c^*$ ($0 < \delta < 1/2$) 上では同一の表現 (τ_4 表現) となり、 B_{2u} モードに対応する変調波と B_{3g} モードに対応するそれとは対称性からは区別することが出来ないからである。次に B_{2u} に共役な B_{3g} モードを加えたモデルで構造解析を行い各パラメータの値を調べその構造的な働きを考察した。

2.2 構造解析

構造解析用の積分強度は 175 K で測定された。この温度を選んだ理由は高次の衛星反射の測定より 175 K では変調波の高調波成分が無視しようと判断された為である。測定された反射数は主反射 105 個、1 次の衛星反射 78 個であった。衛星反射は主反射の近傍に現れるため、バックグラウンドを単純に直線で近似することは正しくない。各反射について、204 K でのプロファイル測定してバックグラウンドの形を調整した。

剛体分子モデル、正弦波近似を用いると不整合相のモデルは次の形に表すことができる。

$$r_{Lij} = r_{0ij} + U_{Lij} \quad (\text{式 1})$$

$$U_{Lij} = R_c \sigma_R(i) \sin(qz_{Li}) e_c \times \\ (r_{0ij} - r_{0i}) \\ + T_a \sigma_a(i) \sin(qz_{Li} + \phi_a) e_a \\ + T_b \sigma_b(i) \sin(qz_{Li} + \phi_b) e_b \\ + T_c \sigma_c(i) \sin(qz_{Li} + \phi_c) e_c$$

$$z_{Li} = Lc + z_{0i} \quad (\text{式 2})$$

r_{Lij} , r_{0ij} , r_{0i} はそれぞれ L 番目の単位格子内の i 番目の分子 ($i=1\sim 4$) に属する j 番目の原子の位置ベクトルと、その原子の平均位置ベクトル、及び分子の重心位置ベクトルである。 U_{Lij} は変調波を表し、 R_c , T_a , T_b と ϕ_a , ϕ_b は B_{2u} モードに対応する振幅と R_c モードを基準としたときの位相差であり、 T_c , ϕ_c は B_{3g} モードに対応する c 軸方向の光学モードの振幅と位相差である。以下振幅に用いた記号 R_c , T_a などでモードの区別をすることにする。 R_c モードは c 軸回りの微

第2図 (007) 反射近傍の不整合相、強誘電相におけるプロファイル¹⁷⁾

少回転モード, T_a, T_b はそれぞれ a 軸方向の光学並進モード, b 軸方向への音響モードであり, $\sigma_R(i)$ などは原子間の位相差を表す因子で 1 か -1 の値をとる¹⁶⁾. 水素原子の影響を無視して式 1, 2 を用いて構造因子を計算し構造解析を行い $R = 0.054$, R (主反射) $= 0.038$, R (衛星反射) $= 0.118$ を得た. そのパラメータの値を第 1 表に示す.

3. 考 察

平均構造に関するパラメータは常, 強誘電相の構造パラメータの内挿から予想される値を示しており, 正しい平均構造が得られたことが判る. 一方変調波のパラメータを見るならばそこに興味深い幾つの特徴を見いだすことができる. 一つは B_{2u} モードに属する変調波の振幅はどれも大体 $0.1 \text{ \AA}$ 程度であるのに対して B_{3g} モードの T_e はその十分の一程度の大きさであることである. いま一つは R_e モードに対する他の B_{2u} モードの位相差が 0 ないし π であるのに対し, T_e モードのそれは $-\pi/2$ であるという点である. McConnell, Heine は平均構造に中心対称性が存在する場合変調波はサイン波とコサイン波の二成分で表せうることを指摘しており¹⁸⁾, 今回の結果はそれを実証している. しかし周知の通り対称性からは各パラメータの値及び符号に関しての説明をすることが出来ない, 従って対称性の議論を離れて純粋に結

晶物理学的に各パラメータの意味についてここで考察する必要がある.

$\phi_a = \pi$ となっていることの説明は特に簡単である. 第 1 図内の S 原子と N 原子を結ぶ 2 本の一点鎖線に注目していただきたい. この一点鎖線は Elcombe, Taylor らが指摘している $a-b$ 面内の $S \cdots H-N$ 型の水素結合を表している¹⁹⁾. $\phi_a = \pi$ とは R_e モードによって分子の重心を中心として図 1 の矢印の方向に分子の回転変位が最大になった時分子 1 (と 4) は $-a$ 方向に, 分子 2 (と 3) は $+a$ 方向に変位するということである. 従って $S-N$ 間距離のうち一方は 延びてしまったとしても, T_a モードが π の位相差で存在しているおかげでその $S-N$ 間距離の変化は実際殆ど補償されてしまうと言う訳である. 今回得られたパラメータを用いて $S-N$ 間距離の変化を計算すると R_e モードのみによる変化量は約 $0.3 \text{ \AA}$ であるがこの変化量は T_a モードの為に実際には約 $0.03 \text{ \AA}$ にまで減少していることが判った. 位相差だけではなく振幅の値も丁度 $S-N$ 間距離の空間変化を小さくするような値になっているのである. この様に S 原子と N 原子を介して分子 1 と 2 (3 と 4) の間に相関が存在すると仮定することにより, T_a モードの振幅と位相の値についての理解が可能になることが解った.

T_a モードの考察に習って次に B_{3g} 表現に対応する T_e モードの意味について考えてみたい. 今

第 1 表 175 K における構造パラメータ¹⁷⁾

a, b, c 及び x, y, z, U_{eq} は平均構造のパラメータ, 但し $U_{eq} = (\sum U_{ij} a_i a_j a_i^* \cdot a_j^*)/3$. R_e, ϕ_a, δ 等の定義は本文中と同じ.

$$a = 5.466 \text{ (1)}$$

$$b = 7.547 \text{ (5)}$$

$$c = 8.541 \text{ (3)}$$

	x	y	z	$U_{eq} (\times 10^3)$
S	0.1149 (4)	-0.0065 (5)	0.25	28 (1)
C	-0.1658 (17)	0.0873 (12)	0.25	25 (4)
N	-0.2814 (13)	0.1289 (10)	0.3850 (6)	38 (3)

$$\delta = 0.126 \text{ (2)}$$

$$R_e = 0.090 \text{ (5) } \text{radian}$$

$$T_a = 0.138 \text{ (4) } \text{\AA} \quad \phi_a = \pi \quad \text{radian}$$

$$T_b = 0.116 \text{ (8) } \text{\AA} \quad \phi_b = 0 \quad \text{radian}$$

$$T_c = 0.009 \text{ (4) } \text{\AA} \quad \phi_c = -\pi/2 \quad \text{radian}$$

度は T_e モードの存在で最も影響を被ると思われる分子 1, 4 間の c 軸方向の水素結合鎖 (図 1 の 2 本の点線) に注目する. 第 3 図の実線は c 軸方向の $S-N$ 間距離の不整合相内における空間変化を示したものである. 点線は $T_e = 0$ と仮定して構造解析を行った際と同じ $S-N$ 間距離の変化である. T_e モードを無視した場合の方が $S-N$ 間距離の変化がより大きくなっている. 又 T_e モードの位相差 ϕ_e を $+\pi/2$ として計算してみると $S-N$ 間距離の変化は点線のものよりさらに $0.02\text{\AA}$ 増大するのである. この様に T_e モードの位相差に関しても基本的には T_a モードと同様な議論が成り立つ様である. しかし T_e モードの場合 T_a モードと異なり振幅をどの様な値に取っても完全に $S-N$ 間距離の変化を 0 にすることは出来ない. 第 3 図の $S-N$ 間距離のピーク位置 p, q, r に注目していただきたい. 実線で記された実際の構造の場合これらのピーク位置がほぼ等間隔に並んでいる. しかし T_e モードの存在を無視した場合にはそれらのピーク位置が互いに接近したり (p' と q'), 遠ざかったりしていることが判るであろう (q' と r'). この様な構造は実線で示された実際の構造より空間的歪みの大きい状態に対応している. 逆に T_e モードの振幅が今回得られた値より遙かに大きい場合を考えると, 今度は逆に p と q との距離が広がり, q と r とが縮んでしまい再び歪みの大きい状態になってしまう. 即ち T_e モードは正に $0.01\text{\AA}$ の振幅, $-\pi/2$ の位相差を持つことにより, 不整合構造に特有な空間的歪みを可能な限り取り除き不整合構造それ自体を安定化させる働きをしていると結論することが出来る. 第 4 図に T_e の位相差についての定性的な説明を示した.

チオ尿素の相転移に際して c 軸方向の短距離相互作用が重要な働きをしていると言う事は既に幾つもの構造モデルで指摘されている通りであるが¹³⁾⁻¹⁵⁾, $S \cdots H-N$ 型の水素結合については報告例は少なく²⁰⁾, 実験的研究をさらに進めて行かねばならない様に思われる. T_e モードは振幅こそ小さいが重要な c 軸方向の水素結合に対して他のモードに比べて相対的に大きな影響を与え得るため, T_e モードを新たに自由度に加えた構造モデルを用いることにより, より正確な構造相転移の微視的記述が可能になるであろうと期待される.

第 3 図 c 軸方向の $S-N$ 間距離の空間変化¹⁷⁾

第 1 図の点線で示された分子 1 と 4 との間の 2 本の $S-N$ 間距離の 175 K における空間変化. p, q, r はピークの位置を示す. 点線で描かれた曲線は $T_e = 0$ と仮定して求めた $S-N$ 間距離.

R_e モードと $-\pi/2$ だけ位相の異なった T_e モードの出現は現象論の枠内では秩序変数の B_{2u} モード (基底関数 $= y$) と歪みモードである B_{3g} モード (yz) とが波数ベクトル q を係数として双一次結合をしていることからの帰結であると表現することが出来る. この項は実空間での秩序変数 P と歪みモード ζ との $(Pd\zeta/dz - \zeta dP/dz)$ の様な反対称な結合項に対応する. Levanyuk, Sannikov と Heine, McConnell は独立に不整合相転移の微視的起源をこの様な異なるモード間の結合に求めたモデルを提出しているが^{21), 22)}, チオ尿素の場合にこのモデルが成立しているかどうかは現在のところ明らかではない. しかし今回明らかにされた様な B_{3g} モードの構造的役割などを考慮するならばチオ尿素に対して彼らのモデルが成立している可能性を現時点で完全に捨去することは出来ないと思われる. ただし現象論の役割は相互の実験結果の合理的な記述にあり, それを用いて相転移の原因云々を論じる事ではない. Sannikov は Levanyuk らのモデルに於いて歪みモードを消去することにより通常の自由エネルギーに帰着出来ることを示しており²³⁾, 詰まるところ便利な方を用いれば良いのだとも言える. しかしチオ尿素の相転移に際して秩序変数と他のモードとの

第4図 R_e モードの節の近傍における T_e モードの振舞¹⁸⁾

第4図cにおいて分子1が分子4より紙面の手前側にあり、かつ分子1は図a, bのVの近傍、分子4はUの近傍に位置するとする。 R_e モードの節の付近で分子1の重心Gを中心とした回転変位が正(図cの矢印の方向)の時図aに見られる様に分子4の変位も正である、図cに示したようにこの場合点線で表されたS-N間距離は増大する。しかし T_e モードが $-\pi/2$ の位相差を持つ為図bで見られる様に分子1は $-z$ 方向、分子4は $+z$ 方向に変位し近付き合う事により R_e モードにより生じたS-N間距離の増大を打ち消す。重心Gの位置は実際の位置よりもやや誇張してC, N原子寄りに描かれている。他の場合(分子4が手前にある場合、分子1の回転方向が負の場合等)も全く同様な説明が可能である。第1図同様水素原子は描かれていない。

カップリングが実際にどのような働きをしているのかを微視的見地から調べていく事は大変重要な事であり将来の課題であると言えよう。

4. おわりに

剛体モデルを用いた不整合相の構造解析の結果を述べさせていただいたが、残された問題点も少なくない。一つは現象論における双一次結合項の役割についてであるが、それを更に調べるためには相転移の動的な機構を注意深く調べる必要がある。ただしこの場合 Γ 点においては結合項の寄与はゼロとなるため実験手段の選択等注意を要する。また縦成分をパラメータに加えた微視的モデルの作成も今後の課題であろう。今回は不整合相の不

安定性、即ち不整合-整合相転移に関する議論は行わなかったが、この方面の考察には低温における高調波成分も含めた解析が必要であり、既に幾つか報告例もあるが²⁴⁾⁻²⁶⁾、高調波成分の値に關しての相互の一致は必ずしも良いとは言えない様であり、モデルの相違以外にも高次の衛星反射の測定精度やパラメータ間の相関など幾つかの問題が介在しているのかもしれない。今回の様に位相差をパラメータとみなして解析した例は比較的少ない様である。対称性によりその絶対値が予測されている場合でもデータ及び仮定した対称性自身やモデル等のチェックの為にもこの様な解析法は大切であると考えている。解析上の問題点等、読者の皆さんの御叱責を頂ければ幸いである。

文 献

- 1) S. Tanisaki and N. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 293 (1970).
- 2) Y. Shiozaki: Ferroelectrics **2**, 245 (1971).
- 3) D. R. McKenzie: J. Phys. C **8**, 1607 (1975).
- 4) A. Yamamoto: Phys. Rev. B **22**, 373 (1980).
- 5) A. H. Moudden, F. Denoyer, J. P. Benoit and W. Fitzgerald: Solid State Commun. **28**, 575 (1987).
- 6) F. Denoyer, A. H. Moudden, R. Currat, C. Vettier, A. Bellamy and M. Lambert: Phys. Rev. B **25**, 1697 (1982).
- 7) K. Gesi and M. Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1047 (1982).
- 8) A. H. Moudden, S. C. Svensson and G. Shirane: Phys. Rev. Lett. **49**, 557 (1982).
- 9) G. Andre, D. Durand, F. Denoyer, R. Currat and F. Moussa: Phys. Rev. B **35**, 2909 (1987).
- 10) A. Onodera, F. Denoyer, J. Godard and M. Lambert: J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **57**, 2284 (1988).
- 11) 浜野勝美, 杉山武志, 坂田英明: 日本物理学会分科会予稿集第2分冊 **77** (1988).
- 12) Y. Ishibashi and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 409 (1978).
- 13) K. Yoshimitsu and T. Matsubara: Prog. Theor. Phys. **55**, 954 (1976).
- 14) K. Parlinski and K. H. Michel: Phys. Rev. B **29**, 396 (1984).
- 15) M. T. Dove and R. M. Lynden-Bell: Philos. Mag. B **54**, 443 (1986).
- 16) I. Takahashi, A. Onodera and Y. Shiozaki: Phys. Rev. B **36**, 7008 (1987).
- 17) I. Takahashi, A. Onodera and Y. Shiozaki: J. Phys. C **21**, 5699 (1988).
- 18) J. D. C. McConnell and V. Heine: Acta Crystallogr. A **40**, 473 (1984).
- 19) M. M. Elcombe and J. C. Taylor: Acta Crystallogr. A **24**, 410 (1968).
- 20) H. Takahashi, B. Schrader, W. Meier and K. Gottlieb: J. Chem. Phys. **47**, 3842 (1967).
- 21) A. P. Levanyuk and D. G. Sannikov: Fiz. Tverd. Tela **18**, 1927 (1976) (Engl. Transl. Sov. Phys. Solid State **18**, 1122 (1976)).
- 22) V. Heine and J. D. C. McConnell: J. Phys. C **17**, 1199 (1984).
- 23) D. G. Sannikov: Fiz. Tverd. Tela **23**, 3140 (1981) (Engl. Transl. Sov. Phys. Solid State **23**, 1827 (1981)).
- 24) Y. Gao, M. Gajhede, P. Mallinson, V. Petricek and P. Coppens: Phys. Rev. B **37**, 1825 (1988).
- 25) T. Simonson, F. Denoyer, R. Currat and C. Vettier: J. Phys. France **49**, 471 (1988).
- 26) S. Tanisaki, H. Mashiyama and K. Hasebe: Acta Crystallogr. B **44**, 441 (1988).