

- 4) B. D. Dunlap et al.: Phys. Rev. B29 (1984) 6244.
- 5) A. J. Freeman and R. E. Watson: Phys. Rev. 127 (1962) 2058.
- 6) J. W. Allen et al.: Phys. Rev. B26 (1982) 445.

3. チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の常誘電相及び強誘電相のX線回折による研究

石 井 庄 治

修士論文内容の要旨

チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の強誘電性が, 1956年 Solomon¹⁾によって発見されて以来, この物質は逐次相転移²⁾を示す強誘電体として多くの研究者に興味をもたれた。チオ尿素は, 結晶構造から次のように3つの相に分類できる。I) 常誘電相, $T \geq 202\text{K}$, II) 中間相, $169\text{K} < T < 202\text{K}$, III) 強誘電相, $T \leq 169\text{K}$ である。中間相では, 結晶内の $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分子が, 波数ベクトル $q = 1/7c^* \sim 1/9c^*$ を持つ正弦波の変調波に乗って変位を受けた構造となっていることが報告されている。³⁾ 常誘電相(空間群 $\text{Pbnm}(\text{D}2\text{h}^{16})$)は, 永久双極子モーメントを持つ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分子が単位胞内に4つ存在し, b-glide, n-glide によって電氣的極性が相殺されている。これに対し, 強誘電相(空間群 $\text{Pb}2_1\text{m}(\text{C}2\text{v}^9)$)では n-glide が消滅し, sublattice を形成する2対の分子が c 軸を回転軸としてお互いに逆回転するため, 全体として b 軸方向に自発分極を持つようになる。²⁾ しかしながら, このような簡単な強誘電性のメカニズムにもかかわらず, 中間相の存在のため, 相転移の様相はかなり複雑なものとなり, 未だ完全には解明されてはいない。

我々は, I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III の相転移を微視的に理解するために, 常誘電相の 293K, 257K, 221K, 中間相の 178K, 強誘電相の 169K, 149K, 103K の温度で X 線構造解析を行った。また, 202K でソフト化する B_{2u} モード⁴⁾に注目し, このモードに属する光学的な回転変位 $4R_c$ と並進変位 $4T_a$, 及び音響学的な並進変位 $4T_b$ を調べるために, III 相の 167.5K $\sim$ 125K の温度領域で (4, 0, 0)(5, 0, 0)(0, 4, 0)(0, 6, 0) の反射の精密な積分強度を測定し, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分子の各変位を解析した。得られた結果とその考察を以下に示す。

1 格子定数 a, b, c の温度変化について

Futama らの結果⁵⁾と良い一致を示し, 常誘電相及び強誘電相の平均構造の温度変化と対応

させることができる。特に強誘電相における a の特異な変化は、長距離秩序の発達に伴って、分子の回転と a 軸方向の分子間距離の変化に対応したものとして説明できる。また、 b が 202 K における abrupt な分子の回転の影響を受けないのは、 b 軸方向の環境が比較的 loose であると考えられる。

2 SC(NH₂)₂ 分子の形状と配向の温度変化

H 原子を除く分子の形状は、ほぼ平面で、測定温度範囲内ではほとんど変化しないことが確認された。このことは相転移機構において SC(NH₂)₂ 分子を一定の永久双極子モーメントを持つ剛体分子と考えることが良い近似であることを示唆している。この近似のもとに、独立な SC(NH₂)₂ 分子 M1, M2 の回転変位をそれぞれ ΔR_{c_1} , ΔR_{c_2} とし、自発分極の温度変化を次式によって求める。

$$P_s = 2\mu [\sin(\theta_0 + \Delta R_{c_1}) - \sin(\theta_0 + \Delta R_{c_2})] / V$$

(θ_0 : 169K の a 軸に対する分子の傾き, μ : 分子の永久双極子モーメント,

V : 単位胞の体積)

この結果は Goldsmith らによる電氣的測定による自発分極の結果²⁾とよく一致する。また、この fitting から分子の双極子モーメントの平均値は、

$$\mu = 2.5 (\pm 0.1) \times 10^{-27} \text{ C} \cdot \text{cm}$$

と見積られる。

分子 M1 と M2 の重心間の距離と $\Delta T_{a_1} - \Delta T_{a_2}$, $\Delta T_{b_1} - \Delta T_{b_2}$ の温度変化は一致する。中間相の 178K の結果を考慮すると、 $\Delta T_{a_1} - \Delta T_{b_2}$ は 169K 以下で、直線的に増加するのに対し、 $\Delta T_{b_1} - \Delta T_{b_2}$ は 202K で急激に減少する。このことから、Tb モードが、自発分極 P_s すなわち R_c モードと強く coupling していると考えられる。また、これらの温度変化から、光学的並進モード Ta と音響学的並進モード Tb が 202K でソフト化するようにみられる。

3 各原子の平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ とその主軸方向

各原子の温度因子から $\langle u^2 \rangle$ とその主軸方向を計算した。分子の配向と S 原子と N 原子の異方性から、分子が liberation motion をしていること、またその長主軸方向が、 b 軸方向よりなことから、Tb モードの並進振動の寄与も大きいことが明かにされた。

References

- 1) A. L. Solomon: Phys. Rev. **104** (1956) 1191.
- 2) G. J. Goldsmith & J. G. White: J. Chem. Phys. **31** (1959) 1175.
- 3) Y. Shiozaki: Ferroelectrics **2** (1971) 245.
- 4) J. P. Chapelle & P. Benoit: J. Phys. **C10** (1977) 145.
- 5) H. Futama: J. Phys. Soc. Jpn. **17** (1962) 434.

4. 高圧下における NbSe_3 の電荷密度波 (CDW) と超伝導

岡 山 泰

1. はじめに

典型的な擬一次元金属の1つである NbSe_3 は $142\text{K} (T_1)$ と $58\text{K} (T_2)$ とで電荷密度波 (Charge Density Wave : CDW) 転移を起こし, 低温では少量の不純物の添加あるいは低い圧力下で超伝導を示す特異な物質である。超伝導転移温度 (T_s) は, 不純物濃度や圧力の増加と共に急激に増加することが知られており, この様な超伝導の著しい不純物や圧力依存性は, 高温で形成される CDW と何らかの関連があるものと考えられて大きな興味を持たれてきた。

図1は Briggs 等による電気抵抗と反磁性帯磁率の測定から得られた, NbSe_3 の T_s の圧力依存性 ($T_{\text{cR}} - p$, $T_{\text{c}\chi} - p$) をまとめて書いたものである。明らかに $T_{\text{cR}} - p$ と $T_{\text{c}\chi} - p$ とは定性的にも大きく異なっており, CDW と超伝導との関連性を議論するうえで大きな障害となっていた。この様な背景から我々はこの不一致が起こる原因をつきとめるべく, 電気抵抗と反磁性帯磁率による超伝導の圧力依存性の再測定を行なった。

2. 実 験

実験には低温でも圧力変化が可能なプレスと圧力媒体としてケロシンとトランス油の混合液を使用したピストンシリンダ型の高圧容器を組み合わせた高圧装置を用いた (図2)。電気抵抗の測定は直流四端子法を, 帯磁率の測定は交流法を用いてそれぞれ行なった。

3. 結果及び考察

図3, 4に異なった圧力での T_1 , T_2 CDW転移曲線を示す。この図から CDW は圧力によって