

Lattice Dynamical Theory of Sinusoidal Antiferroelectricity in Thiourea

関学大理 吉 光 浩 二

最近明らかになって来たチオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 結晶に於ける長周期構造は，正弦的反強誘電ソフトモードの存在の可能性と関連して興味深い。ここでは簡単なモデルにもとづき格子振動論の枠内でこの相転移を考察する。

チオ尿素の結晶構造は，常誘電相と呼ばれる高温相（Ⅴ相）で図1のようにS—C方向に永久双極子能率を持つ分子が図2のように反強誘電的に配列している。分子1及び2は $z=\frac{1}{4}$ 面に，分子3及び4は $z=\frac{3}{4}$ 面にある。Shiozaki によると，低温相（Ⅱ，Ⅲ

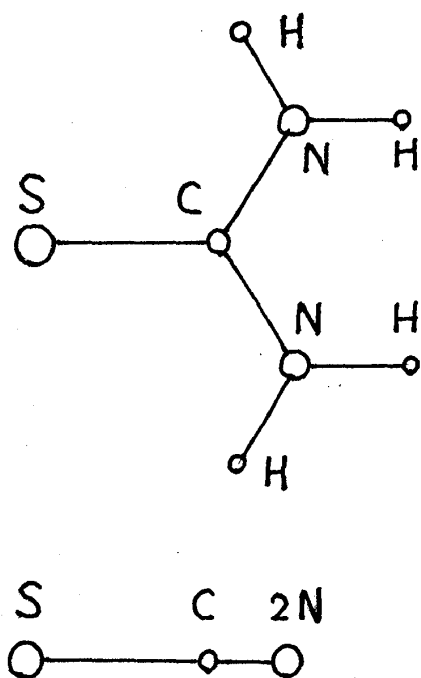


図 1

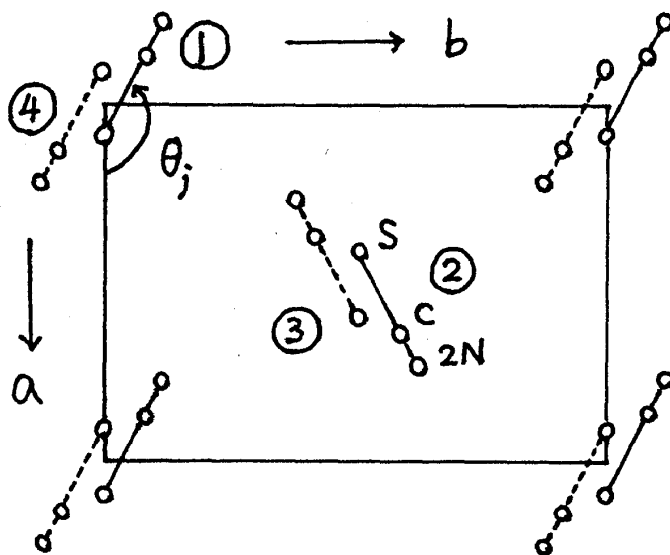


図 2

及びⅣ相）では分子が重心を通りN—N軸（従ってc軸）に平行な分子軸のまわりに回転し，単位胞内でのb軸方向の分極の相殺が破れ，発生した分極がc軸方向に正弦的に変調されている長周期構造が生じる。又この転移は“変位型”でソフトモードの存在の可能性が示唆されている。

そこでこの相転移を分子の回転振動に対する格子の不安定性として考察する。分子は重心を通り c 軸に平行な分子軸のまわりにのみ回転出来るとし、分子間には双極子-双極子及び四重極-四重極静電相互作用と他の短距離相互作用を考える。回転振動の分散関係を求め、特に b 軸方向に分極を持ち c 軸方向に横波変調を受ける分枝の不安定性を調べる。

Bertaut²⁾によると、双極子間及び四重極間の相互作用エネルギー D 及び Q は次のような等価電荷分布

$$\sigma(\mathbf{x}) = \begin{cases} -\mathbf{p} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}) & (\text{双極子}) \\ \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} Q^{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} f(\mathbf{x}) & (\text{四重極}) \end{cases}$$

の間のクーロン型エネルギーに置換えられる。 $f(x)$ は分子の大きさ程度の球内で定義される球対称任意関数である。^{(2),(3)} 単位胞内の κ 番目の分子 $j = (l, \kappa)$ の双極子能率 $\mathbf{p}_j$ 及び四重極テンソル $Q_j^{\alpha\beta}$ は分子の常誘電相での平衡位置からの微小回転 ϕ_j で展開出来、結局双極子-双極子相互作用及び四重極-四重極相互作用からの回転振動のダイナミカル・マトリックスへの寄与は

$$D' = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\kappa\kappa'} \phi(\frac{-\mathbf{q}}{\kappa}) D(\frac{\mathbf{q}}{\kappa\kappa'}) \phi(\frac{\mathbf{q}}{\kappa}) \quad , \quad D' = D / \left(\frac{4\pi p^2}{abc} \right)$$

$$D(\frac{\mathbf{q}}{\kappa\kappa'}) = \sum_{\mathbf{K}} \frac{|\mathbf{f}_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}|^2}{|\mathbf{K}+\mathbf{q}|^2} (\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_{\mathbf{K}}) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_{\mathbf{K}'}) e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{r}_{\kappa}-\mathbf{r}_{\kappa'})}$$

$$-\delta_{\kappa\kappa'} \frac{abc}{4\pi} \cdot \frac{95}{42} \cdot \frac{1}{R^3}$$

$$Q' = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\kappa\kappa'} \phi(\frac{-\mathbf{q}}{\kappa}) Q(\frac{\mathbf{q}}{\kappa\kappa'}) \phi(\frac{\mathbf{q}}{\kappa}) \quad , \quad Q' = Q / \left(\frac{6\pi Q^2}{abc} \right)$$

$$Q(\frac{\mathbf{q}}{\kappa\kappa'}) = \sum_{\mathbf{K}} \frac{|\mathbf{f}_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}|^2}{|\mathbf{K}+\mathbf{q}|^2} (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{K}}) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{K}'}) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_{\mathbf{K}}) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_{\mathbf{K}'}) e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{r}_{\kappa}-\mathbf{r}_{\kappa'})}$$

$$-\delta_{\kappa\kappa'} \frac{abc}{\pi} \cdot \frac{9}{7R^3}$$

となる。 $\phi(\mathbf{q})$ は (κ) 分子の微小回転角 $\phi(\kappa)$ の Fourier 変換を, $\mathbf{K}$ は逆格子ベクトルを, $\mathbf{q}$ は振動の波数を, a , b 及び c は単位胞の格子定数を, $\mathbf{r}_\kappa$ は κ 番目の分子の単位胞内での位置を, $\mathbf{e}_\kappa$ は平衡位置での双極子能率の方向の単位ベクトルを, 又 $\mathbf{d}_\kappa$ はそれに垂直 (且つ $\mathbf{d}_\kappa \perp \mathbf{c}$) な単位ベクトルを, Q_- は $\mathbf{e}_\kappa$ 方向と $\mathbf{d}_\kappa$ 方向との四重極テンソル成分の差の半分を, p は双極子能率の大きさを表わす。 $f(\mathbf{x})$ は Kanamori らに⁽³⁾従い

$$f(\mathbf{x}) = \begin{cases} \frac{15}{4\pi R^3} \left[3 \left(1 - \frac{x}{R} \right)^2 - 2 \left(1 - \frac{x}{R} \right)^3 \right], & x \leq R \\ 0, & x \geq R \end{cases}$$

$$f_{\mathbf{h}} = \frac{90}{(hR)^4} \left[\cos(hR) - 5 \frac{\sin(hR)}{hR} + 8 \frac{1 - \cos(hR)}{(hR)^2} \right]$$

を用いた。

一方短距離相互作用は, 最も簡単な形をとり, 重要と考えられる c 軸方向の最隣接分子間に

$$U = \sum_i \frac{1}{2} \omega_0^2 \phi_i^2 + \sum'_{(i,j)} c (\phi_i - \phi_j)^2$$

の形を仮定する。 ω_0 は各分子の平均の回転振動数に対応し, $\sum'_{(i,j)}$ は c 軸方向の最隣接分子間の和を意味する。 $c < 0$ のとき, c 軸方向に隣接する分子は互に逆位相に回転して分極を生じるとエネルギーが下ることを現象論的に表わす。これは Elcombe らに⁽⁴⁾よって示された c 軸方向への強い水素結合 ($S \cdots H$) の存在と関連すると思われる。これを Fourier 変換して容易にダイナミカル・マトリックスへの寄与 $U(\mathbf{q}_{\kappa\kappa'})$ が求まる。

図 3 は双極子-双極子相互作用のみによる回転振動の分散関係を示す。負の振動数は不安定な純虚数のモードに対応し, 分枝の区別 (+ - + -) などは波数 $\zeta = 0$ に於ける固有ベクトル $\mathbf{e} = (0.5, -0.5, 0.5, -0.5)$ などの相対的位相の符号を表わし, 分子 1 及び 3 が正回転するとき分子 2 及び 4 は負回転することを意味する。(+ - + -) 分枝は b 軸方向に分極が生じる注目する振動であり, 不安定であるが b 軸方向に分極を生じない (+ - - +) 分枝の方が低いエネルギーを持つ。(+ + - -) 分枝は a 軸方向に分極を生じ, 分極を生じない (+ + + +) 分枝より高いエネルギーを持つ。

四重極相互作用のみの場合も同様の傾向を示すが, 高い方の二分枝が上下入換る。こ

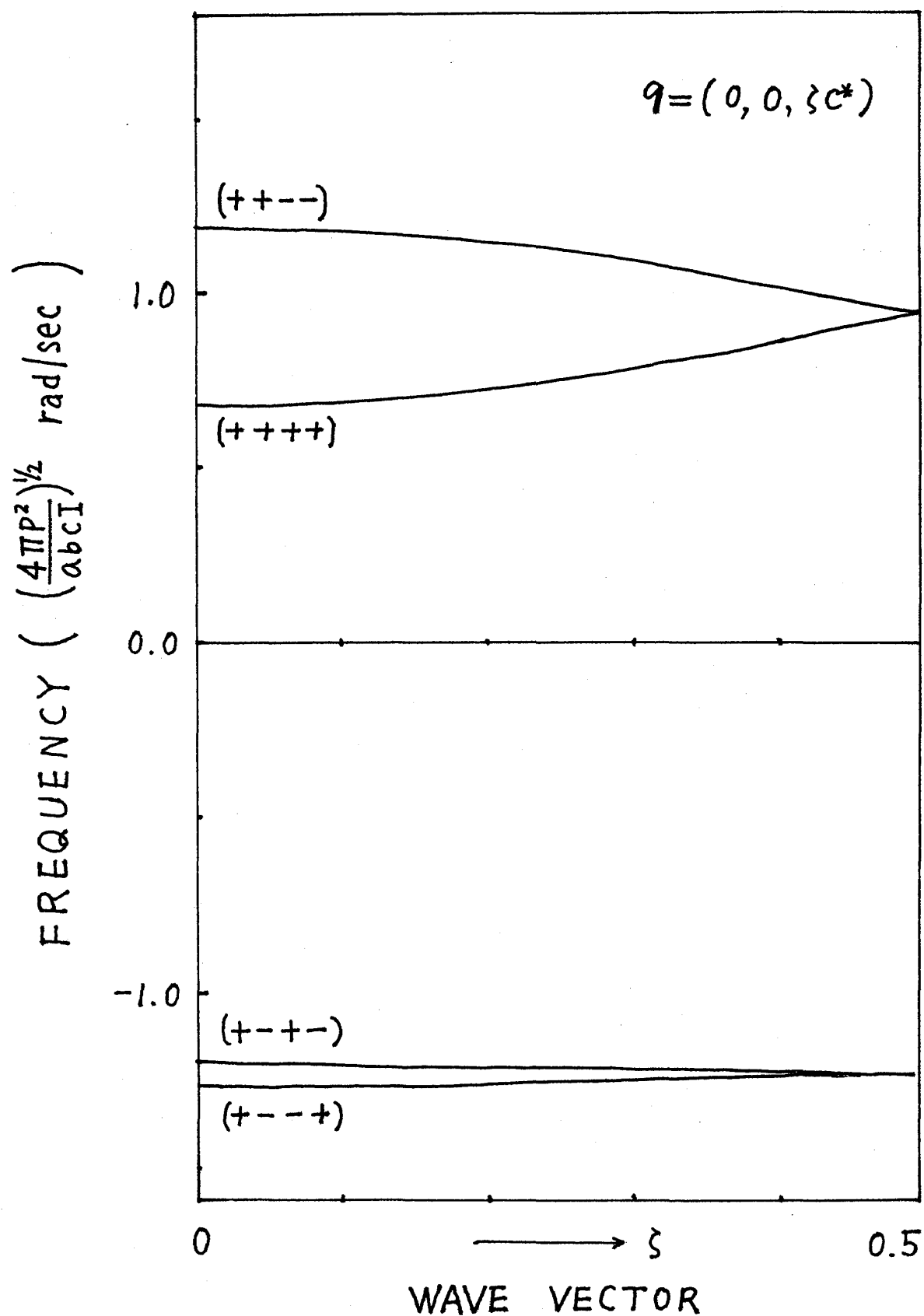


图 3

これらの結果から、静電相互作用のみでは安定した回転振動はえられず、且つ相転移に関係する分枝(+-+-)は最も不安定なモードにならない。このことは結晶の凝集からも理解されるように静電的相互作用に相補的な相互作用の存在の必要性を示している。

図4は双極子相互作用に短距離相互作用 $U(\omega_0^2 > 0, c < 0)$ を加えたもので、最小の振動数が零になるように描いてある。図5は加えられた短距離相互作用のみの場合の分散関係を示しており、分極の生ずる分枝(+-+-), (++++)が生じない分枝に対して低いエネルギーを持つことを示している。但し固有ベクトルは対称性のみで決っていて全ての場合に共通であることに注意する。これらの結果から、双極子相互作用と短距離相互作用との兼合いによって、注目する分枝(+-+-)が最も低いエネルギーを持ち且つ特定の波数 q_0 で最小になることが可能である。即ち各分子が平均として行う独立な回転振動($\omega_0^2 > 0$)によって相極子相互作用を安定化し、分極が生じる方に有利な傾向($c < 0$)によって b 軸方向に分極の生じる分枝(+-+-)のエネルギーを最も低くすることが可能である。このことは実験的に観測されている c 方向にひろがった強い散漫散乱の存在や、正弦的変調のピッチの温度変化と関連があると思われる。

図6はエネルギーの低い二分枝に対して、 c の値の変化による振動数最小の位置の変化を示したものである。 c の値のわずかな変化により最小の位置が大きく変り、このことは振動の非調和性による c の温度変化と正弦的変調のピッチの温度変化との関連の可能性を示唆する。

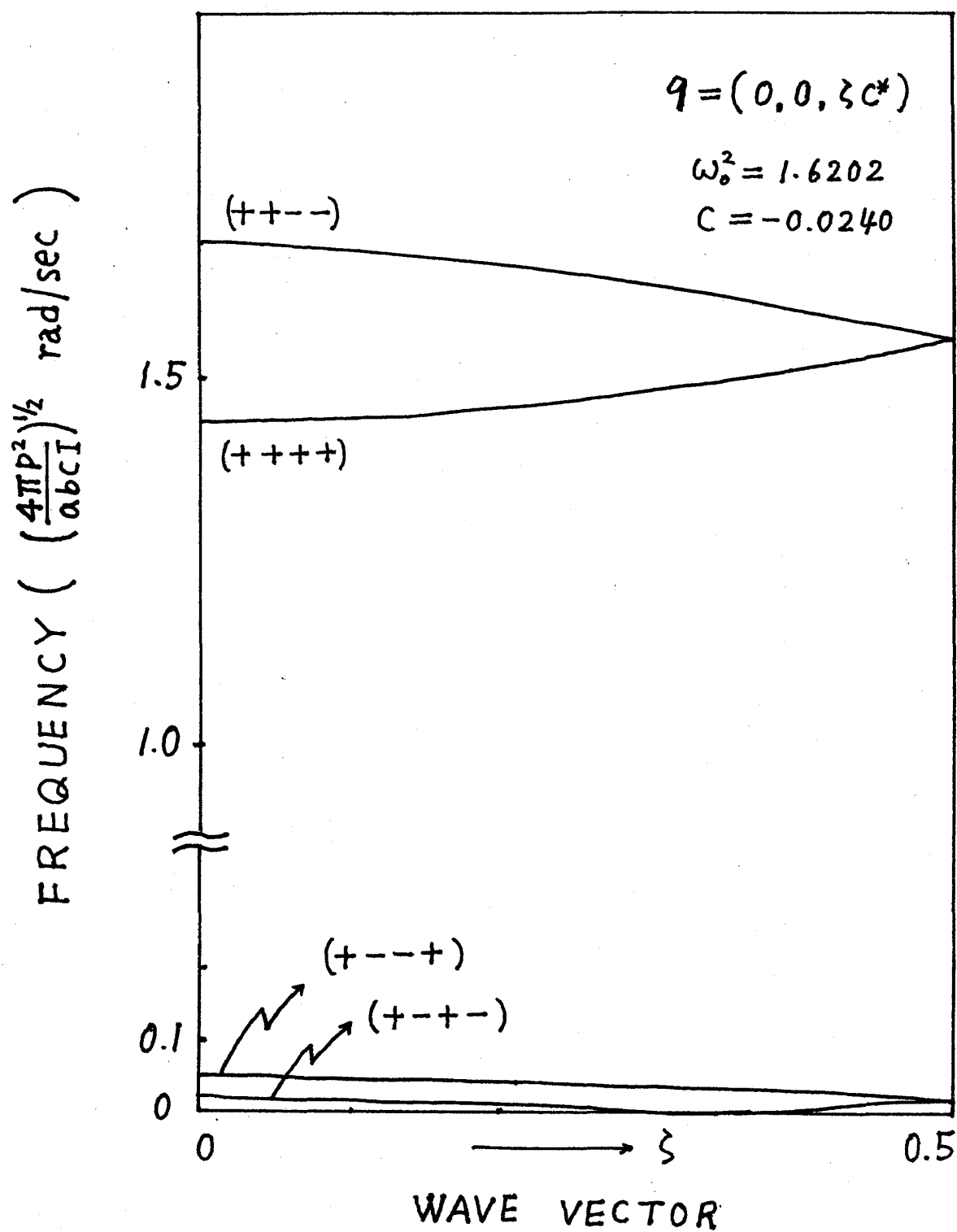
これらの結果と実験との比較は、相転移の動的性質についての情報の不足している現段階では推測の域を出ない。分子の持つ双極子能率 p については、強誘電相の P_S と結晶構造から逆算した値 ~ 10 Debye と溶液中の値 ~ 5 Debye が知られている。1 Debye 当りでエネルギーの単位 $4\pi p^2/(abc)$ を評価し、関係する慣性能率 I (分子の重心を通り c 軸に平行な分子軸まわりの能率)の値として $1.67 \times 10^{-38} (g \cdot cm^2)$ を用いると、振動数の絶対値 Ω と理論値 ω との換算は $p = n$ Debye に対して

$$\Omega = n\omega \times 1.44 \times 10^{12} \text{ (rad/sec)}$$

で与えられる。従って $n = 10$ とすると

$$\Omega = \omega \times 1.44 \times 10^{13} \text{ (rad/sec)}$$

$$= \omega \times 2.29 \times 10^{12} \text{ (c/sec)}$$



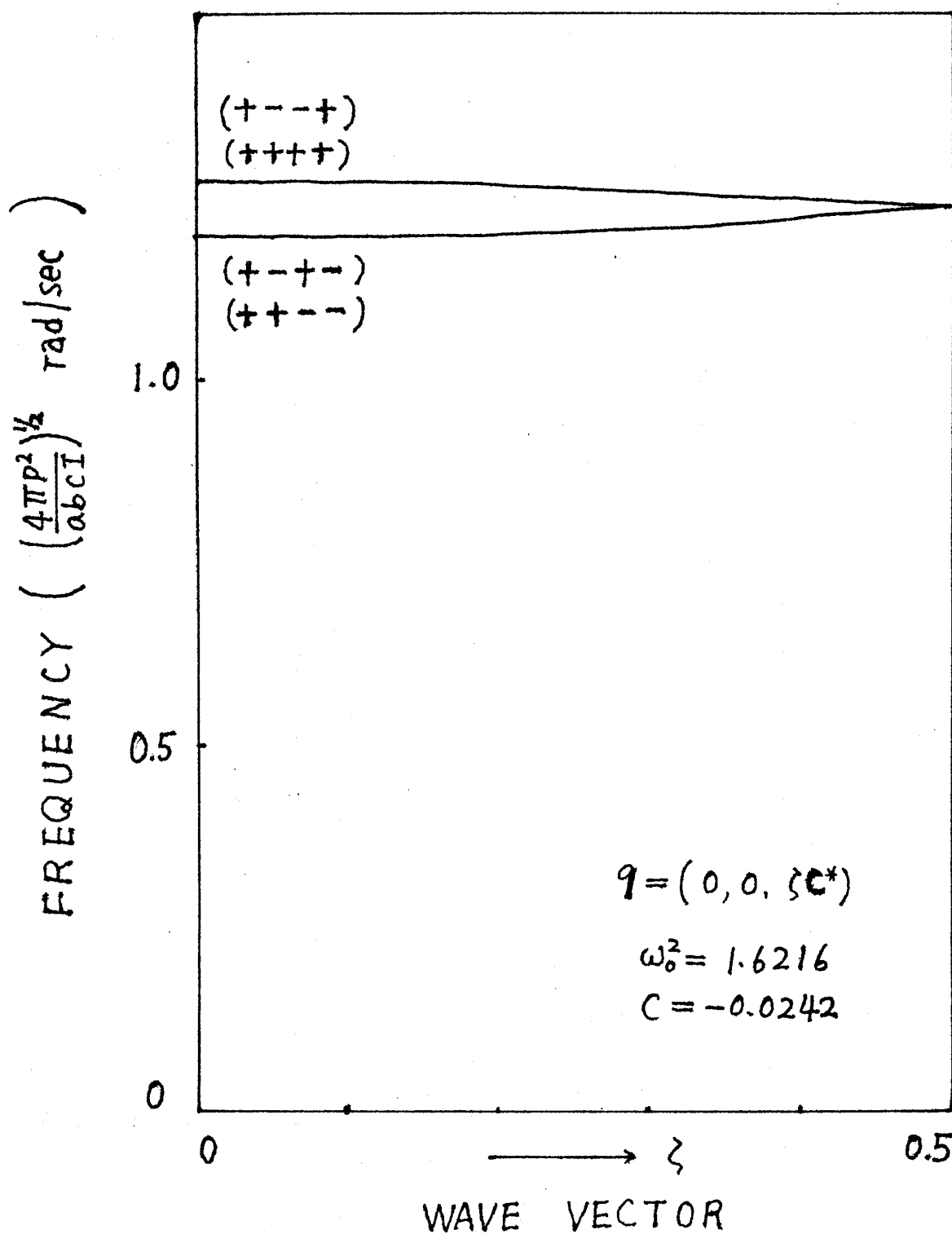


图 5

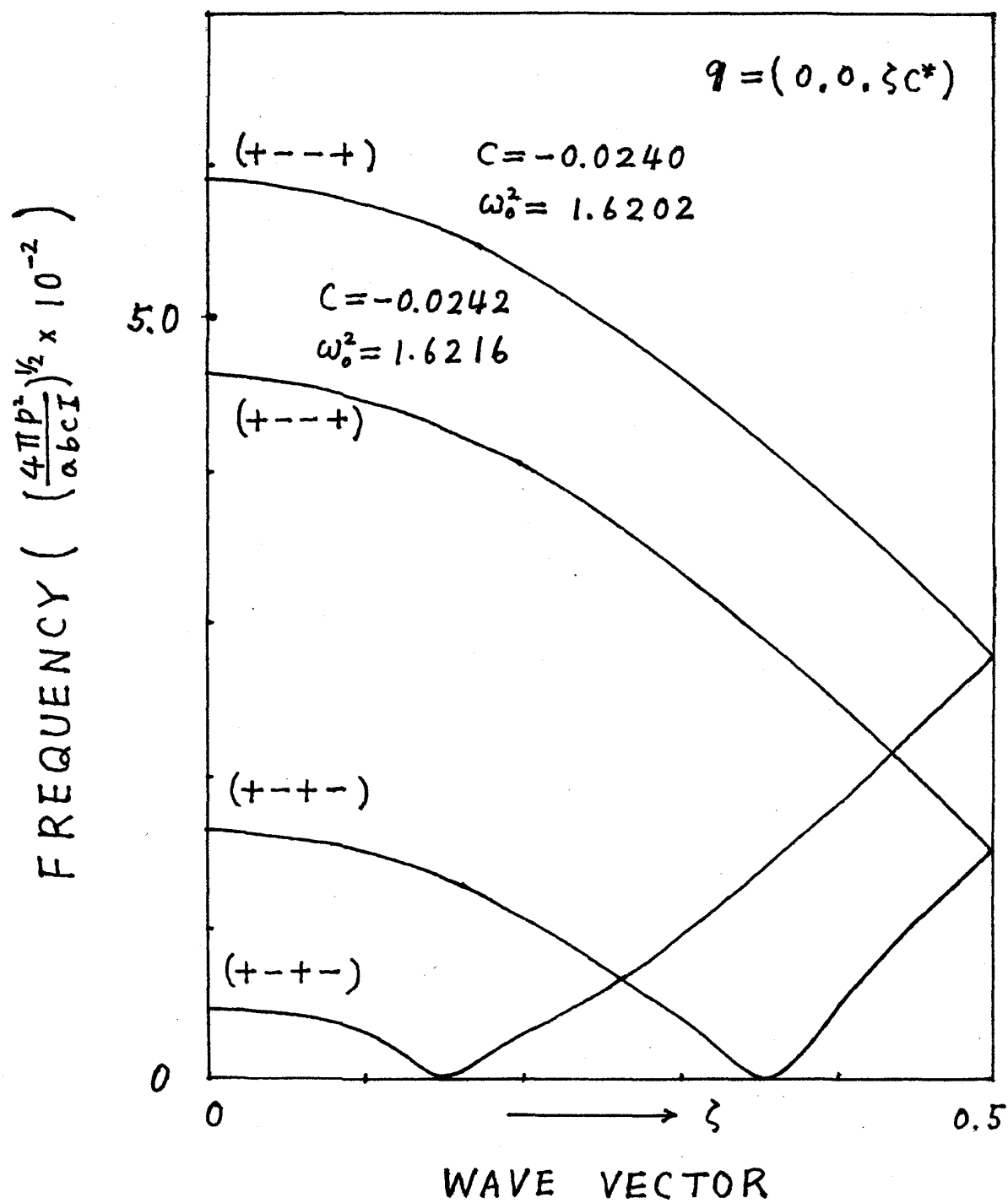


图 6

吉光浩二

となる。四重極能率 Q_2 については適当な評価が困難であるが，エネルギーの低い二分枝に対する寄与は双極子相互作用の傾向を強める性質を持つ。

結論として，分子間の静電的相互作用と短距離相互作用との適当な兼合いによって， b 軸方向に分極を持ち c 軸方向に特定の波数 q_0 で正弦的に変調されたモードが最低のエネルギーを持つことが可能であることが示された。最小の位置は c の値のわずかな変化で大きく動き，且つ ω_0 の値の変化によって不安定になる。この分枝の分散は非常に小さい。

今後の問題として，分子間の短距離相互作用と水素結合との関連，振動の非調和性と短距離相互作用のパラメーター ω_0 ， c の温度変化及び正弦的変調のピッチの温度変化との関連などなお多くのことが残されている。さらにこの相転移の動的側面を明らかにする実験が期待される。

参考文献

- 1) Y. Shiozki, *Ferroelectris* **2**, 245 (1971)
- 2) E. F. Bertaut, *Phys. Rev.* **91**, 415 (1953)
- 3) J. Kanamori, T. Moriya, K. Motizuki and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 93 (1955)
- 4) M. M. Elcombe and J. C. Taylor, *Acta Cryst. A* **24**, 410 (1968)