

新しいフォノン密度分布モデルに基づく 格子熱容量関数

駒田 紀一*

(平成元年3月25日受理)

Lattice Heat Capacity Formula Based on New Phonon-Density Distribution Model

Norikazu Komada

A new phonon-density distribution model was developed. It is composed of five parts corresponding to transverse acoustical, longitudinal acoustical, transverse optical, longitudinal optical, and internal vibrational modes. The model takes account of influence of atomic mass distribution and non-spherical shape of the first Brillouin zone upon the phonon-density distribution. An isometric molar lattice heat-capacity formula was derived on the basis of the new phonon-density distribution model under the harmonic oscillator approximation. Though the formula contains several parameters to be evaluated, a single parameter, θ_{KW} , is remained after simple and easy evaluation of the other parameters from chemical and crystallographic data of each particular compound. θ_{KW} is similar to the Debye's characteristic temperature in several respects. Three computer codes named LEM-1, -2, and -3 were prepared for its convenient use since the formula requires extremely cumbersome calculation to be evaluated. The new formula as well as the Debye one was compared with experimental low-temperature heat-capacity curves of five scapolite samples to prove its validity.

1. はじめに

固体の格子熱容量の大きさやその温度依存性を正確に把握することは、その物質のエントロピー等の熱力学関数を明らかにするための重要な課題であり、また、格子振動以外のメカニズムが熱容量に寄与している場合には、全熱容量から格子熱容量を分離して解析するという観点からも関心が持たれる。特に低温域では、格子熱容量の温度依存性が比較的大きいと同時に、Dulong-Petitの法則等からおよその大きさが推定できる比較的高温域とは異なり、同一温度でも物質によってかなり大きさが

異なるため、格子熱容量の正確な評価の重要性は一段と大きい。

一方、格子振動の理論的解析という観点からは、振動の非調和性が小さく、かつ、温度依存性が大きいため実験値との比較が明瞭に行えるという2つの点で、低温域における熱容量に関心が持たれる。格子熱容量の理論モデルとしては、初期のEinsteinモデルやDebyeモデルから、より精密なBorn-von Kármánモデル、さらに、これを改良したもの等、多くのものが知られている。

しかし、これらの理論モデルを、個々の物質についてエントロピー等の計算や異常熱容量と格子熱容量との分離のような目的に使用するには、さまざまな制約がある。EinsteinモデルやDebyeモデルは式が簡単で扱い易いが、特別な場合を除いて正確さに欠ける。一方、Born-von Kármánアプローチの延長上にある、例えばシェル・モデルでは、KClのような単純な結晶に対しても実験的に定める必要のあるパラメータを10前後も含み、そ

*Department of Chemistry, Universtiy of Michigan Ann Arbor, Michigan 48109-1055, U.S.A.

(現在) 東京電力株式会社 技術開発本部 原子力研究所
原子燃料サイクル研究室 〒100 東京都千代田区内幸町
1-1-3

これらの値を決めること自体が大変な作業となってしまう。そのため、半経験的な方法として、格子熱容量を音響学的フォノンと光学的フォノンの寄与に分け、3つの音響学的フォノン分枝をそれぞれに対応するDebye関数で、また、光学的フォノン分枝を赤外吸収スペクトル上に現われる振動数等に対応するEinstein関数で代表させる方法が知られている。さらに、使用する関数形を改良したKiefferのモデル¹⁾等も知られている。

筆者ら²⁾は、異方性が小さく基本単位格子中に多数の原子を含むような結晶のフォノン密度分布を比較的正確に表わすモデルを提案し、さらにそれに基づき、原則的に1個のパラメータで規定できる格子熱容量関数を導出した。

2. 格子振動の幾つかの基礎的性質

新しいモデルでは格子振動モードをその特性に従って幾つかのグループに分け、それぞれについてモデリングを行った。また、特に音響学的フォノン分枝については、第1ブリルアン領域周辺部における分散関係を考慮に入れてモデリングを行ったので、これらに関連した格子振動の基礎的性質に関して本論に入る前に簡単に触れておくこととする。

よく知られているように、結晶の基本単位格子がZ個の式量単位を含み、1式量単位がn個の原子から成るとする時、基本単位格子はほぼ3nZ個の振動の自由度を持ち、それらは、3個の音響学的フォノン分枝と(3nZ-3)個の光学的フォノン分枝に分けられる。一方、結晶中を伝わる任意の弾性波は、互いに独立した2個の横振動モードと1個の縦振動モードに分解することができる。したがって、両者を組み合わせることにより3nZ個の振動の自由度を機械的に、2個の横音響学的フォノン(TA)モード、1個の縦音響学的フォノン(LA)モード、(2nZ-2)個の横光学的フォノン(TO)モード、及び(nZ-1)個の縦光学的フォノン(LO)モードに分類することが可能となる。

上記の分類とは別に格子振動の中で特別なグループを作っているのは、結晶中のOH⁻やCO₃²⁻のような基の内部振動である。これらの基に属する、例えばO-H伸縮振動の振動数は、これを含有する結晶によらず、大体一定値をとることが知られている。これらの内部振動の振動形式や振動数は、かなり以前からよく調べられている³⁾。したがって、これらの内部振動は別個に考慮することが可能であり、ここではこれをIモードとして扱うこととする。このIモードに分類される振動モード数が基本単位格子当たりi個である時、便宜的にこれらが2:1の割合でTOモードとLOモードに相当していると

すれば、1式量単位当たりのTA, LA, TO, LO, およびIモードの個数は、それぞれ2/Z, 1/Z, 2(3nZ-3-i)/3Z, (3nZ-3-i)/3Z, i/Z個と数えられる。

次に、結晶格子を形成する原子の質量の差異が振動数分布に及ぼす影響を、いわゆる2原子格子を例にとって紹介する⁴⁾。

今、質量M_hの原子から成るh原子面と、これより軽い質量M_lの原子から成るl原子面が一定距離aを隔てて交互に配列しているような結晶を想定する。原子の個数密度は2種類の原子面について等しいとする。このような状態の実例が、NaCl構造の[111]方向やCsCl構造の[100]方向に見出されることはよく知られている通りである。これらの原子面の運動が、最隣接原子面間のバネ定数kによって定義される相互作用のみ支配されるとすると、原子面の振動は下式に従うことを示すことができる。

$$\omega^2 = \frac{k}{M_h M_l} \left[(M_h + M_l) \pm \left\{ (M_h + M_l)^2 - 4 M_h M_l \sin^2 \left(\frac{Ka}{2} \right) \right\}^{1/2} \right] \quad (1)$$

ここに、 ω は原子面の角振動数、Kは波動ベクトルである。式(1)中の±記号については、正号を取る時、光学的フォノン分枝、負号を取る時、音響学的フォノン分枝を表わしている。波動ベクトルと角振動数の分散関係はFig. 1に示すようになるが、音響学的フォノン分枝に注目すると、第1ブリルアン領域の境界、すなわち、 $K = \pm \pi/a$ において

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{M_h}} \quad (2)$$

となる。この時、 ω はKに依存せず、したがって、フォノンの群速度 $v_g = |\nabla_K \omega|$ は零となり、フォノン密度は無限大となる。各原子面の振動方向については、平衡位置からの変位が原子面に対して垂直方向であれば、これは弾性波の進行方向に一致するので縦振動であり、原子面内であれば横振動である。一般に変位の方向によってバネ定数kは異なる値を持つが、多くの場合、縦振動に対するバネ定数 k_L は、2つの独立した横振動に対するバネ定数 k_{T1} , k_{T2} より大きく、その差は k_{T1} と k_{T2} の間の差より大きい。

式量単位当たりのフォノン密度分布関数をD(ω)とし、格子振動を調和振動子の集合体と仮定すれば、振動子の熱励起状態はPlanckの分布に従い、1モル当たりの格子熱容量はよく知られているように次式によって表わすことができる。

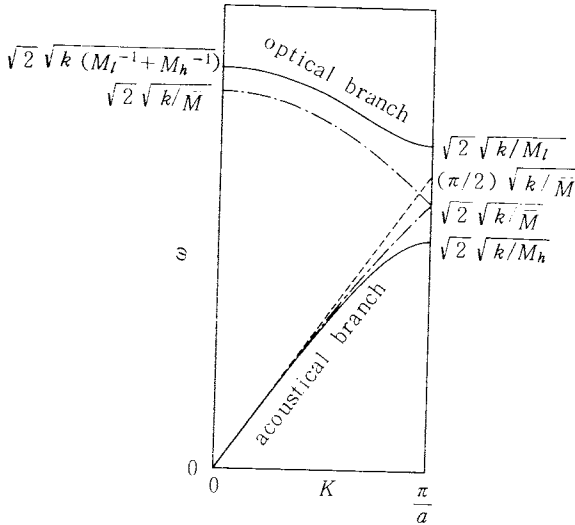


Fig. 1 Phonon dispersion relation for a diatomic linear lattice. Solid curve: $M_h/M_l = 2$, dash-dotted curve: $M_h/M_l = 1$, dashed curve: linear extrapolation of the slope at $K = 0$.

$$C_V = R \int_0^\infty D(\omega) \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{\{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\}^2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 d\omega \quad (3)$$

ここに、 R は気体定数、 $\hbar = h/2\pi$ で h はPlanck定数、 k_B はBoltzmann定数である。調和振動では各原子の相対的な平衡位置は温度に対して不変であるから、式(3)は定積熱容量を示す。

一方、フォノン密度分布は次式で与えられる。

$$D(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g} \quad (4)$$

ここに、 V は1式量単位当たりの結晶体積、 dS_ω は波動ベクトル空間中の ω 一定の面積要素である。 $D(\omega)$ は次式によって規格化される。

$$3n = \int_0^\infty D(\omega) d\omega \quad (5)$$

3. 新しいフォノン密度分布モデルと格子熱容量関数の導出

フォノン密度分布モデルとそれに基づく定積モル格子熱容量関数 $C_V(T)$ を、前節で述べたように振動モードの分類に従い5つの部分に分けて導出した。すなわち、

$$C_V(T) = C_V^{TA}(T) + C_V^{LA}(T) + C_V^{TO}(T) + C_V^{LO}(T) + C_V^I(T) \quad (6)$$

ここに、上付きの添字は順に横、縦の音響学的振動モード、横、縦の光学的振動モード、及び内部振動モードに属するフォノンの寄与であることを示す。この関数の導出に当たっては全ての振動モードについて調和振動を仮定した。各モードの総数も前節で述べたように与えられるので、作業は式(3)中のフォノン密度分布の関数形を各モードについて導くことに絞られる。

ここで、以下の議論において使用する幾つかの記号を定義しておく。

\bar{M} : 結晶を構成している原子質量の算術平均値、

M_h : 構成原子の中で主要な重い原子の質量、

M_l : 構成原子の中で主要な軽い原子の質量、

V_P : 基本単位格子の体積、

d : 最小の原子間距離、

B_l : 第1ブリルアン領域の中心から境界までの最小距離の同一楕球の半径に対する比、

B_h : 第1ブリルアン領域の中心から境界までの最大距離の同一楕球の半径に対する比、

n_h : 式量単位当たりの主要な重い原子の個数

R_{LT} : 対応する縦振動と横振動の角振動数の比、

w_j : 第 j 番目の内部振動の基本単位格子当たりの数、

ω_j : 第 j 番目の内部振動の角振動数、

$\bar{\omega}_j$: 第 j 番目の内部振動の波数、

q : 角振動数の異なる内部振動の種類の数 ($i = \sum_{j=1}^q w_j$)。

M_h, M_l , および n_h の定義において、「主要な」と記したのは、微量含まれている不純物元素のようなもののみから値を求めることを避けるためであるが、どの程度の含有量をもって「主要な」原子とするかという問題は実験値との比較の中で解決されていくべきものと考えられる。

今、新しい格子熱容量関数の特徴づけるパラメータとして、次の量を定義する。

$$\theta_{KW} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{2k_T}{\bar{M}}} = \frac{\hbar}{k_B} \bar{\omega}_T \quad (7)$$

ここに、 k_T は横音響学的モードに対する実効的な原子面間のバネ定数であって、本モデルでは互いに独立な2個の横振動モードに対するバネ定数は等しいと仮定している。すなわち、 $k_{T1} = k_{T2} = k_T$ としている。 $\bar{\omega}_T$ は式(2)と比較してみると明らかなように、横音響学的フォノン分枝の第1ブリルアン領域境界における角振動数に関連づけられる。ただし、原子質量には平均値を用いている点、及び、現実の結晶は3次元的であるため式(2)と異なり方向に関して平均的な値である点が異なる。このパラメータ θ_{KW} はEinsteinやDebyeの特性温度と同様に、温度の次元を持つ。

3.1 TAモード

TAモードに対するフォノン密度分布のモデル化に当たっては、次の2点を考慮した。すなわち、

(1)波動ベクトル空間における等角振動数面 S_ω は球形、すなわち等方的と仮定し、第1ブリルアン領域の境界に内接する球面を境として中央部と周辺部とに分け、それぞれの領域についてフォノン密度の角振動数依存性を考察した。そして、

(2)第1ブリルアン領域中央部においてはフォノン群速度は一定とし、フォノンの波動ベクトル空間中の分布は一様と仮定した。また、周辺部においては群速度低下の効果を考慮に入れた。

中央部においては等角振動数面が球形で、かつ群速度が一定としたから、式(4)より $D(\omega) \propto \omega^2$ と Debye モデルと同様の分布が導かれる。波動ベクトル空間中心における群速度は、式(1)を $K \rightarrow 0$ で微分してみれば明らかのように、第1ブリルアン領域境界で $\omega = (\pi/2)\sqrt{k_T/\bar{M}}$ を与えるような値を持つ (Fig.1 参照)。本モデルでは中央部全域にわたりこれに対応する値を採用した。一方、周辺部においては等角振動数球面が第1ブリルアン領域境界面と交わるため、角振動数の増大とともに式(4)の積分範囲は次第に狭くなる。すなわち、群速度一定の条件下で $D(\omega)$ は次第に減少する。その一例として fcc 格子について計算した結果を Fig.2 に示す。この減少の様子は当然、結晶の種類によって異なるが、異方性が余り大きくなければ、Fig.2 に示すように大体の傾向は $D(\omega) \propto 1 - \omega^2/\omega_m^2$ の形で近似できるものと考えられる。ここに、 ω_m は第1ブリルアン領域の境界面上で中心から最も遠い位置における角振動数を表す。この周辺部では Fig.1 に示したように群速度の低下が顕著であり、平均的な第1ブリルアン領域境界における角振動数は、中央部において用いた群速度での外挿値である $(\pi/2)\sqrt{k_T/\bar{M}}$ から式(2)に示した通り $\sqrt{2}\sqrt{k_T/M_h}$ へ減少する。本モデルでは、第1ブリルアン領域周辺部のフォノン密度全体をこの割合で低角振動数側に移動させることによりこの効果を取り入れた。式(4)から明らかなように群速度が低下することによりフォノン密度は増大するが、本モデルではTAモード数が保存されるように移動した部分のフォノン密度絶対値を増大させた。この様子を Fig.3 に示す。

このようにして得られたTAモードに対するフォノン密度分布関数を式(3)に代入することにより、モル当たりの定積格子熱容量が得られる。その結果を次式に示す。

$$\frac{C_V^{TA}(T)}{R} = \frac{2}{Z} A_1^3 f\left(Y_1 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) + \frac{2}{Z} \frac{(1 - A_1^3) B_h}{A_2}$$

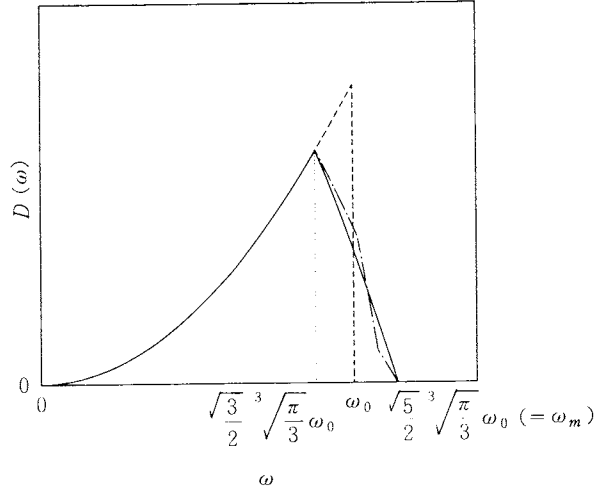


Fig. 2 Phonon-density distribution influenced by edge of first Brillouin zone for fcc lattice on the assumption that the phonons are uniformly distributed in K-space. Dashed curve: the distribution under spherical approximation, dash-dotted curve: the one according to exact calculation, solid curve: the new model.

$$\left\{ g\left(Y_2 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) - f\left(Y_2 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) \right\} - \frac{2}{Z} \frac{(1 - A_1^3) B_l}{A_2} \left\{ g\left(Y_1 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) - \left(\frac{B_l}{B_h}\right)^2 f\left(Y_1 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) \right\} \quad (8)$$

ここに

$$A_1 = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{2\bar{M}}{M_h}} B_l$$

$$A_2 = (B_h - B_l) \left(3 - \frac{B_h^2 + B_h B_l + B_l^2}{B_h^2} \right)$$

$$Y_1 = \sqrt{\frac{\bar{M}}{M_h}} B_l$$

$$Y_2 = \sqrt{\frac{\bar{M}}{M_h}} B_h$$

$$f(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (9)$$

$$g(x) = \frac{3}{x} \int_0^x \frac{y^2 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (10)$$

式(8)の第1項は第1ブリルアン領域の中央部の、第2及

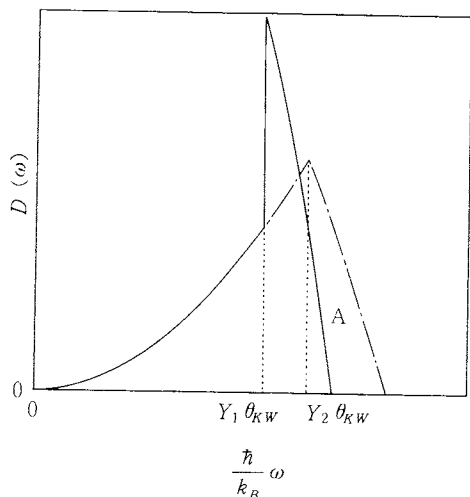


Fig. 3 Phonon-density distribution model for the TA modes. The phonon density in the boundary region (A) is transferred toward $K = 0$ along K -axis with preserving the total phonon number. Solid curve: the new model, dash-dotted curve: the distribution before the transfer. $\theta_{KW} = (\hbar/k_B) (2k_T/\bar{M})^{1/2}$ as defined in the text.

び第3項は周辺部の寄与を表わす。 A_1 項の B_l を除いた部分は中央部に対する周辺部の群速度の減少効果に基づく修正係数である。また、式(9)はDebyeの熱容量関数である。

3.2 LAモード

LAモードに対するフォノン密度分布は、基本的に前節でTAモードに対して与えたのと同じ仮定に基づいてモデル化を行った。LAモードとTAモードの間のフォノン密度分布に対する主な相違は次の2点に絞られる。

(1)所属する振動モードの総数が $1/2$ 個でTAモードのその半分である。

(2)一般に縦振動を支配するバネ定数 k_L は横振動を支配するバネ定数 k_T よりも大きいため、フォノン密度分布がTAモードのそれより高角振動数側にシフトしている。

本モデルは上記の2点を取り入れ、TAモードに対する式(8)を $D(\omega)$ 軸方向に関しては一定の割合で減少させると共に ω 軸方向に関しては一定の割合で増大させることによりLAモードに対する熱容量関数を導いた。特に(2)については、対応する縦振動と横振動の角振動数比が常に一定であると仮定した。すなわち、

$$R_{LT} = \frac{\omega_L}{\omega_T} = \sqrt{\frac{k_L}{k_T}} = \frac{v_{gL}}{v_{gT}} \quad (11)$$

ここに、 ω の添字 L, T はそれぞれ縦振動、横振動であることを示す。

R_{LT} はさまざまな方法によって知ることができる。超音波パルス法等による直接測定の外、弾性スティフネス定数、ヤング率と剛性率、ポアソン比等から計算によって推定することも可能である。万一、これらの弾性的性質が全く知られていない場合であっても、多くの結晶では R_{LT} の値は1.5ないし2程度の値を取るため、この程度の値を適当に仮定したとしても、それ程大きな誤りとはならないと期待される。

LAモードに対するモル当たりの定積格子熱容量は次式によって与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{C_V^{LA}(T)}{R} &= \frac{1}{Z} A_1^3 f\left(Y_3 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) + \frac{1}{Z} \frac{(1-A_1^3) B_h}{A_2} \\ &\quad \left\{ g\left(Y_4 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) - f\left(Y_4 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) \right\} \\ &\quad - \frac{1}{Z} \frac{(1-A_1^3) B_l}{A_2} \left\{ g\left(Y_3 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{B_l}{B_h}\right)^2 f\left(Y_3 \frac{\theta_{KW}}{T}\right) \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

ここに、

$$Y_3 = R_{LT} Y_1 = R_{LT} \sqrt{\frac{\bar{M}}{M_h}} B_l$$

$$Y_4 = R_{LT} Y_2 = R_{LT} \sqrt{\frac{\bar{M}}{M_h}} B_h$$

3.3 TOモード

光学的フォノン密度分布は、一般に音響学的フォノン密度分布よりも高い角振動数域に広がるため、冒頭に述べたように関心が持たれる低温域では余り励起されず、したがって、低温格子熱容量曲線のプロファイルに与える影響は相対的に小さい。このことは、TA、LAモードより単純化されたモデルの採用を可能にしている。そこで、TO(およびLO)モードのフォノン密度分布のモデル化に当たっては第1ブリルアン領域の形状は特に考慮せず、また、フォノン群速度の変化という観点からの考察は行わなかった。

TOモードのフォノン密度分布のモデル化に当たっては、まず構成原子の質量分布を一たん無視した上で、分布の角振動数上限と下限、次いでその ω 依存性を考察した。そして、これに対する補正として質量分布の効果を取り入れることとした。

今、基本単位格子が多数の原子を含み、それらの質量が一定で全て \bar{M} であるような仮想的な結晶を考えてみれば明らかのように、TOモードのフォノン角振動数は、

群速度が不変であれば、式(7)で与えられる $\bar{\omega}_T$ を下限として高角振動数側に分布する。群速度が一定であれば角振動数は波長と単純な反比例関係にあるが、波動の基本的性質としてよく知られているように、周期的な原子面の組合せの中で最小間隔の2倍より短い波長は存在し得ない。これは結晶中の最小原子間距離 d によって近似できるであろう。一方、 $\bar{\omega}_T$ に対応する波長は基本単位格子の寸法によって規定されるが、これは $\sqrt[3]{V_P}$ によって代表することができる。従って、もう一度角振動数に戻って考えてみれば、角振動数の上限は $(\sqrt[3]{V_P}/d)\bar{\omega}_T$ の程度になると考えられる。次にこの角振動数範囲におけるフォノン密度の ω 依存性についてであるが、このような高角振動数域では結晶中の原子分布の離散性が顕著となり、音響学的モードで用いた連続体近似はもはや成立しない。すなわち、角振動数の増大、あるいは波長の減少に従って、その波長に対応する間隔の原子、あるいは原子面の組み合わせを見いだす平均的な確率は減少するであろう。その結果、連続体近似から導かれる放物線的なフォノン密度の増大は相殺される。本モデルでは上記の確率は波長の2乗に比例、すなわち、角振動数の2乗に反比例するものと仮定した。したがって、TOモードの主要部分に対するフォノン密度の分布は、角振動数が $\bar{\omega}_T$ と $(\sqrt[3]{V_P}/d)\bar{\omega}_T$ との間で一定値をとるという単純なモデルが導かれる。

次に、この主要部分に対して、構成原子の質量分布が与える影響を補正として取り入れた。すなわち、角振動数が振動原子の質量の $-1/2$ 乗に比例することに着目し、重原子の影響に関しては $\bar{\omega}_T$ から $(\sqrt{M/M_h})\bar{\omega}_T$ に至る低角振動数域に、又、軽原子の影響に関しても同様に $(\sqrt[3]{V_P}/d)\bar{\omega}_T$ から $(\sqrt{M/M_l})(\sqrt[3]{V_P}/d)\bar{\omega}_T$ までに至る高角振動数域にフォノン密度分布が広がっているものと考えた。ただし、この低角振動数域のフォノン密度については、式量単位当たり n_h 個存在する重原子が関与する横振動が、 $(\sqrt{M/M_h})\bar{\omega}_T$ から $(\sqrt[3]{V_P}/d)\bar{\omega}_T$ までの領域で一様に分布しているものとした。一方、高角振動数域に関しては、TAあるいはLAモードについて第1ブリルアン領域周辺部に対して採用したものと同様の関数形でフォノン密度分布を近似した。

以上のようにして得られたTOモードのフォノン密度分布の様子をFig.4に示す。また、モル当たりの定積格子熱容量は次式で与えられる。

$$\frac{C_V^{TO}(T)}{R} = \frac{2}{Z} A_3 \left\{ R_l g \left(R_l \frac{\theta_{KW}}{T} \right) - \sqrt{\frac{M}{M_h}} g \left(Y_5 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} + \frac{2}{Z} A_4 \left\{ \frac{\sqrt[3]{V_P}}{d} g \left(Y_6 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) - R_l g \left(R_l \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\}$$

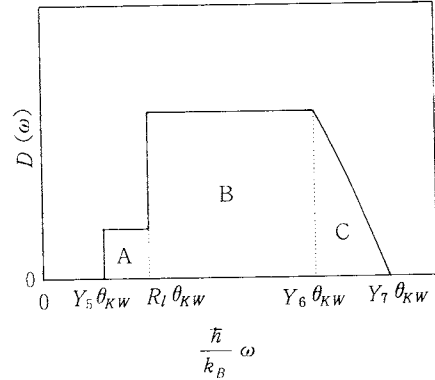


Fig. 4 Phonon-density distribution model for the TO modes. A: contribution of heavy atoms, B: main body, C: contribution of light atoms.

$$+ \frac{2}{Z} \frac{\sqrt[3]{V_P}}{d} \frac{M/M_l}{M/M_l-1} A_4 \left[\sqrt{\frac{M}{M_l}} \left\{ g \left(Y_7 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) - f \left(Y_7 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} - \left\{ g \left(Y_6 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) - \frac{M_l}{M} f \left(Y_6 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} \right] \quad (13)$$

ここに、

$$A_3 = \frac{n_h}{3} \left(\frac{Z^{n-1}}{n} \right) \sqrt[3]{\frac{V_P}{d}} \sqrt{\frac{M}{M_h}}$$

$$A_4 = \frac{Z^{n-1} \frac{R_l - \sqrt{M/M_h}}{\sqrt[3]{V_P}/d - \sqrt{M/M_h}} n_h \frac{Z^{n-1}}{n} - \sum_{j=1}^q w_j^{n-1}}{3 \left(\frac{\sqrt[3]{V_P}}{d} - R_l \right) + \frac{\sqrt[3]{V_P}}{d} \frac{2M/M_l - \sqrt{M/M_l} - 1}{\sqrt{M/M_h} + 1}}$$

$$Y_5 = \sqrt{\frac{M}{M_h}}$$

$$Y_6 = \frac{\sqrt[3]{V_P}}{d}$$

$$Y_7 = \frac{\sqrt[3]{V_P}}{d} \sqrt{\frac{M}{M_l}}$$

上式の中に現われる R_l の値は本モデルでは常に1であるから基本的に必要のないものであるが、本モデルにあてはまらないような熱容量曲線にフィッティングする際の便宜のために調整パラメータとして設けたものである。物理的にはTOモードの主要部分の角振動数下限を $\bar{\omega}_T$ から R_l の割合で移動させる意味を持つ。

3.4 LOモード

LOモードのフォノン密度分布のモデル化は、音響学

的モードにおいてTAモードのフォノン密度分布からLAモードのそれを導いた時と同様、前節で議論したTOモードのフォノン密度分布のモデルを基本とし、それに下記の2点の相違に基づく修正を加えることによって行った。すなわち、

(1)LOモードに属する振動モードの総数はTOモードのその1/2である。

(2) R_{LT} 倍だけLOモードのフォノン密度分布が全体に高角振動数側にシフトしている。

縦振動と横振動の角振動数比として、音響学的モードに対して用いたのと同じ R_{LT} を光学的モードに対しても適用する点については若干の検討を要する。強誘電体については、縦と横の光学的フォノン角振動数比と誘電率との間にLyddane-Sacks-Tellerの関係式が知られている。アルカリハライドについてこの関係式を用い、誘電率の値から光学的フォノンの角振動数比を計算してみると、1.4~2.2の値が得られ、これは弾性定数値から計算される音響学的モードに対する R_{LT} の値1.6~1.9と大きな差はない。従って、同一の R_{LT} を用いても大きな誤差は生じないと考えられる。

上記2点の修正を式(3)に加えることにより、LOモードに対するモル当たりの定積格子熱容量が得られる。すなわち、

$$\begin{aligned} \frac{C_V^{LO}(T)}{R} &= \frac{1}{Z} A_3 \left\{ R_L g \left(Y_8 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) - \sqrt{\frac{M}{M_h}} g \left(Y_9 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} \\ &+ \frac{1}{Z} A_4 \left\{ \frac{3\sqrt{V_P}}{d} g \left(Y_{10} \frac{\theta_{KW}}{T} \right) - R_L g \left(Y_8 \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} \\ &+ \frac{1}{Z} \frac{3\sqrt{V_P}}{d} \frac{M}{M_i} \frac{1}{M_i - 1} A_4 \left[\sqrt{\frac{M}{M_i}} \left\{ g \left(Y_{11} \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right. \right. \\ &- \left. \left. f \left(Y_{11} \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} - \left\{ g \left(Y_{10} \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{M_i}{M} f \left(Y_{10} \frac{\theta_{KW}}{T} \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

ここに、

$$\begin{aligned} Y_8 &= R_{LT} R_L \\ Y_9 &= R_{LT} Y_5 = R_{LT} \sqrt{\frac{M}{M_h}} \\ Y_{10} &= R_{LT} Y_6 = R_{LT} \frac{3\sqrt{V_P}}{d} \\ Y_{11} &= R_{LT} Y_7 = R_{LT} \frac{3\sqrt{V_P}}{d} \sqrt{\frac{M}{M_i}} \end{aligned}$$

R_L の意味は前節で述べた通りである。

3.5 Iモード

初めに述べたように、角振動数が既知で大体一定の値

をとる内部振動モードの格子熱容量への寄与は、本モデルではIモードとして独立に扱う。本モデルではIモードのフォノン密度分布はデルタ関数で近似した。従って、角振動数 ω_j の内部振動が基本単位格子当たり w_j 個存在する時($j=1, 2, \dots, q$)、モル当たりの定積格子熱容量への寄与はEinstein関数の和で表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{C_V^I(T)}{R} &= \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^q w_j \frac{\exp(\hbar \omega_j / k_B T)}{\{\exp(\hbar \omega_j / k_B T) - 1\}^2} \left(\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^q w_j \frac{\exp(1.439 \bar{\nu}_j / T)}{\{\exp(1.439 \bar{\nu}_j / T) - 1\}^2} \left(\frac{1.439 \bar{\nu}_j}{T} \right)^2 \end{aligned}$$

(15)

ここに、1.439 cmKは波数 $\bar{\nu}$ を cm^{-1} で表わした時の係数である。

結晶中に、その構成原子質量の主要分布から大きくはずれた質量の原子が少数含まれている場合、例えばLeathとGoodman⁵⁾が示しているように、連続的なフォノン密度分布域から離れた角振動数の所に孤立したフォノンが現われることがある。構成原子質量ばかりでなく、例えば多くのケイ酸塩鉱物でみられるようにSi-O伸縮振動のように、実効バネ定数が他と比べて大きく異なっている場合にも孤立した角振動数域にフォノンが観察される。このような振動モードは、本来の意味から内部振動モードとはいえないものであるが、他の4種類の連続的なフォノン密度分布では十分に近似できない。角振動数やモード数が知られているのであれば、むしろ、Iモードによって記述する方がより良い近似を与える場合もあると考えられる。

3.6 まとめ

結晶の1モル当たりの定積格子熱容量は、式(6)に式(8)、(12)、(13)、(14)、及び(15)を代入することにより、温度の関数として与えられる。Fig. 5には、5種類のフォノン密度分布モデルを合成して得られる全体の分布の様子を示す。新しい熱容量関数には多くのパラメータが含まれているが、 θ_{KW} 、 R_{LT} 、及び式(15)に含まれている $\bar{\nu}_j$ 以外は、原則として結晶構造と化学組成から全て決定することができる。 R_{LT} は結晶の弾性的性質が知られていれば、それから決めることができるが、そうでなくとも1.5ないし2の間の適当な値を用いれば大きな誤差とはならないと考えられることは既に述べた通りである。また、 $\bar{\nu}_j$ は結晶や分子の振動スペクトルに関する多くのデータブックから容易に見出すことができる。従って、結局 θ_{KW} のみが規定すべきパラメータとして残される。この点で新しい熱容量関数は、特性温度によって規定されるEinsteinやDebyeの関数に似た性格を持つものといえる。換言す

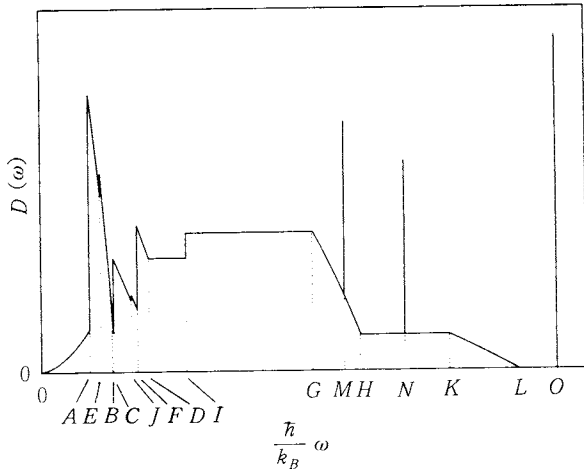


Fig. 5 The combined new phonon-density distribution model. The parameters in the model are arbitrarily chosen. A: $Y_1\theta_{KW}$, B: $Y_2\theta_{KW}$, C: $Y_3\theta_{KW}$, D: $Y_4\theta_{KW}$, E: $Y_5\theta_{KW}$, F: $R_j\theta_{KW}$, G: $Y_6\theta_{KW}$, H: $Y_7\theta_{KW}$, I: $Y_8\theta_{KW}$, J: $Y_9\theta_{KW}$, K: $Y_{10}\theta_{KW}$, L: $Y_{11}\theta_{KW}$, M-O: $(\hbar/k_B)\omega_j$ ($j=1-3$).

れば、熱容量実測値に対してみかけの θ_{KW} 値をプロットするといった操作が可能なわけで、複数の特性温度を独立に含むモデル等とは趣を異にしている。

なお、温度 $T \rightarrow 0$ の極限で式(10)は温度 T に比例する。しかし、この T の1次の項は全体として相殺され、新しい熱容量関数は Debye関数と同様、極低温で T^3 に比例する。

θ_{KW} の値は、横音響学的振動モードに対する原子間の実効バネ定数を知ることができれば、式(7)により求めることができる。しかし、多くの熱測定者にとっては、この実効バネ定数を直接的に評価するよりも、ある部分的な温度領域における熱容量実測値に新しい熱容量関数をフィッティングすることによって θ_{KW} を求め、未測定温度領域あるいは異常熱容量が存在する温度領域の格子熱容量を推定するという使用法がより実際的であると思われる。また、結晶構造や化学組成が互いに類似している物質のグループにおいては、グループ内の他の物質に対する θ_{KW} が分かれば内挿等による推定も可能であろう。

4. 新しい格子熱容量の計算コード

新しいフォノン密度分布モデルに基づく定積格子熱容量関数は、上述の式から分かるように非常に煩雑なもの

であり、また、式に含まれている2種類の積分関数、 $f(x)$ 及び $g(x)$ は簡単に計算することができないため、このままでは利用が著しく困難である。さらに、熱容量実験値に本関数をフィッティングすることによって θ_{KW} の値を求めるのは、手計算では実質的に不可能である。そこで筆者らは新しい熱容量関数を容易に利用できるように3種類の計算コードをFORTRAN-IVで作成した。“LEM-1”, “-2”, 及び“-3”と名づけられたこれらの計算コードは、それぞれ次のような計算を行う際可以使用することができる。

- (1) LEM-1: 温度と熱容量のセットを結晶構造や化学組成等に基づく他のパラメータとともに入力し、各データセットに対応する θ_{KW} の値を計算する。
- (2) LEM-2: θ_{KW} および温度範囲と間隔をその他のパラメータ値とともに入力し、与えられた温度に対してモル当たりの定積格子熱容量値を計算する。
- (3) LEM-3: θ_{KW} 及びその他のパラメータ値、および温度と熱容量のデータセットを入力し、各温度におけるモデル格子熱容量値およびこれと入力熱容量値との差を計算する。

計算コード作成上の問題点は、上述の $f(x)$ および $g(x)$ 、すなわち式(9)および(10)の評価である。式(9)、すなわち Debyeの熱容量関数の計算法はいろいろのものが知られているが、本計算コードにおいては次に示すように4領域に分割し、それぞれの領域に対して近似式を与えた。

$$\begin{aligned}
 f(x) &= 4 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{5}x^2 - \frac{1}{420}x^4 - \frac{3x}{e^x - 1} \quad (0 \leq x \leq 0.1) \\
 &= 4Th(x) - \frac{3x}{e^x - 1} \quad (0.1 < x \leq 7) \\
 &= \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3} - 12 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{j} \left(1 + \frac{3}{j} \frac{1}{x} + \frac{6}{j^2} \frac{1}{x^2} + \frac{6}{j^3} \frac{1}{x^3} \right) \\
 &\quad e^{-jx} - \frac{3x}{e^x - 1} \quad (7 < x \leq 30) \\
 &= \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3} \quad (x > 30) \quad (10)
 \end{aligned}$$

ここに、

$$\begin{aligned}
 Th(x) &= \frac{3953.632 - 800.6087x + 85.07724x^2}{3953.632 + 682.0012x + 143.155337x^2} \\
 &\quad - \frac{4.432582x^3 + 0.0946173x^4}{+ 15.121491x^3 + x^4} \quad (11)
 \end{aligned}$$

式(11)は Thacher⁽⁶⁾によって導かれた関数、 $f(x)/4 + 3x/(e^x - 1)$ に対する近似式であり、その誤差は $0 \leq x \leq 10$ の範囲で 2.1×10^{-6} 以下であると報告されている。

一方、式(10)は3領域に分割し、次のように近似式を与えた。

$$g(x) = 6 - \frac{3}{2}x + 6 \sum_{j=1}^{10} \frac{(-1)^{j-1} B_j}{(2j+1)(2j)!} x^{2j} - \frac{3x}{e^x - 1}$$

$$(0 \leq x \leq 2.5)$$

$$= \frac{\pi^2}{x} - \frac{6}{x} \sum_{j=1}^5 \frac{x+j-1}{j e^{jx}} - \frac{3x}{e^x - 1} \quad (2.5 < x \leq 30)$$

$$= \frac{\pi^2}{x} \quad (x > 30) \quad (8)$$

ここに B_j はベルヌーイの数で, $B_1 = 1/6$, $B_2 = 1/30$, $B_3 = 1/42$ 等である。

LEM-1コードにおいては, $x = \theta_{KW}/T$ の値を Newton-Raphson 法によって解き, これから θ_{KW} の値を求めている。

また, 各計算コードには単純な 2 準位系の Schottky 熱容量の計算式が組み込まれている。

5. 新しい格子熱容量関数と 実測データとの比較

既に述べたように, 新しい格子熱容量関数は, (1) 比較的等方的な結晶構造を持ち, (2) 基本単位格子に多数の原子を含むような結晶を対象としており, また, (3) 融点や硬さに応じた低温域の定積格子熱容量に対して良い近似を与えるように作成されたものである。

筆者ら⁷⁾は scapolite と呼ばれるケイ酸塩鉱物に属する 5 種類の試料の低温における定圧熱容量の測定を実施したが, いずれも天然試料であるため良好な結晶性を示し, また, 室温以下では相変態や熱容量異常もなく, ほぼ純粋な格子熱容量を示す。Scapolite は marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$) と meionite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$) との間の固溶体とみなすことができるが, 測定した 5 試料はいずれも空間群 $P4_2/n$ に属する正方晶を示し, $Z = 2$ である。一方, 化学組成は Table 1 に示す通りで, $n = 42 \sim 44$ に達している。又, これらの試料の熱膨張率は小さく, 測定した温度領域では定圧値と定積値の差を無視

しても大きな誤差は生じないと考えられる。従って, これらの測定値は新しい熱容量関数を検証するのにふさわしいものと判断される。Fig. 6 に scapolite 試料の熱容量測定結果を示す。

新しい熱容量関数と実測データとの一致の度合いは, よく知られている "Debye θ プロット" と同様, 測定された熱容量値に対する見かけの θ_{KW} を計算し, この温度依存性を調べることによって評価することができる。すなわち, 見かけの θ_{KW} が温度に対して一定であれば, その θ_{KW} 値を用いることにより, 新しい熱容量関数で現実の熱容量を正しく記述できることを示している。逆に温度依存性を示すならば, その大きさに応じてモデルが不正確であることを意味している。Fig. 6 にプロットされ

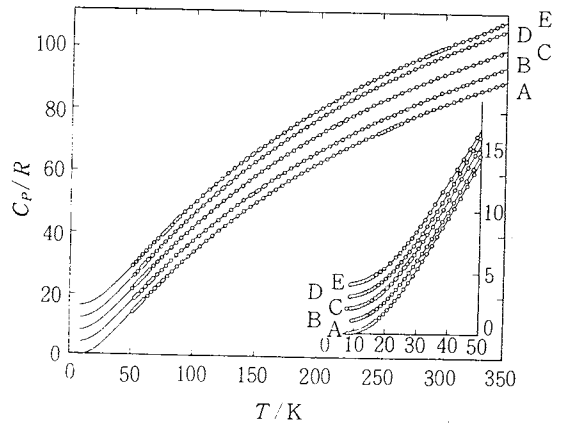


Fig. 6 Experimental molar heat capacities of the scapolite samples. A: Me-28, B: Me-44, C: Me-55, D: Me-69, E: Me-88. The curves are displaced by an increment of $4R$ to avoid overlapping (and of R in the insert).

Table 1. Chemical composition of the scapolite samples.

Sample	Chemical composition
Me-28	$(\text{Na}_{2.62}\text{K}_{0.28}\text{Ca}_{1.10}\text{Fe}_{0.02})(\text{Si}_{8.14}\text{Al}_{3.86})\text{O}_{24.00}(\text{Cl}_{0.70}(\text{CO}_3)_{0.23}(\text{SO}_4)_{0.07})$
Me-44	$(\text{Na}_{2.13}\text{K}_{0.09}\text{Ca}_{1.75}\text{Fe}_{0.01})(\text{Si}_{7.73}\text{Al}_{4.27})\text{O}_{23.97}(\text{Cl}_{0.42}(\text{CO}_3)_{0.47}(\text{SO}_4)_{0.07})$
Me-55	$(\text{Na}_{1.65}\text{K}_{0.13}\text{Ca}_{2.16}\text{Fe}_{0.01})(\text{Si}_{7.51}\text{Al}_{4.49})\text{O}_{23.96}(\text{Cl}_{0.30}(\text{CO}_3)_{0.57}(\text{SO}_4)_{0.14})$
Me-69	$(\text{Na}_{1.22}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{2.79}\text{Fe}_{0.00})(\text{Si}_{7.11}\text{Al}_{4.89})\text{O}_{24.02}(\text{Cl}_{0.12}(\text{CO}_3)_{0.88}(\text{SO}_4)_{0.00})$
Me-88	$(\text{Na}_{0.34}\text{K}_{0.13}\text{Ca}_{3.48}\text{Fe}_{0.01})(\text{Si}_{6.47}\text{Al}_{5.53})\text{O}_{24.01}(\text{Cl}_{0.06}(\text{CO}_3)_{0.91}(\text{SO}_4)_{0.02})$

ている各実測点に対し、LEM-1コードを用いてみかけの θ_{KW} 値を計算し、又、各実測値から直接みかけのDebye特性温度 θ_D を計算して両者の温度依存性を比較した。その一例をFig.7に示す。調べた温度範囲(8K弱~350K弱)における両者の最大値と最小値の比をみると次のような結果が得られた。

試料	$\theta_{KW}(\max)/\theta_{KW}(\min)$	$\theta_D(\max)/\theta_D(\min)$
Me-28	1.25	2.69
Me-44	1.24	2.64
Me-55	1.17	2.58
Me-69	1.12	2.48
Me-88	1.17	2.52

θ_{KW} の変動は、格子振動の非線形性が小さな上記の温度範囲内で±10%程度以内に収まっており、また、Fig.7に示した温度依存性からもわかるように、scapoliteに関する限り、Debye熱容量関数よりも筆者らが新しく導いた熱容量関数の方がより正確に実際の熱容量曲線を表わせるものと判断される。みかけの θ_{KW} の値が温度に余り依存しないということは、仮にこれらの試料の熱容量を液体窒素温度以上の領域でしか測定していなかったとしても、それらの実測値から得られる θ_{KW} の値を用いてより低温域の格子熱容量を正確に推定できることを示している。

なお、 θ_{KW} の計算にあたりSiまたはAl原子とO原子の間の伸縮振動は、 SO_4 および CO_3 グループとともにIモードに含めた。 M_h には結晶学的に等価な位置を占めるNa, K, Ca, 及びFe原子の平均質量を用い、 M_l にはC原子の主要な振動をIモードの中で考慮してしまっているため次に軽いO原子の質量を用いた。計算コードには R_{LT} の値として、幾つかのアルカリハライドの弾性

定数から計算される値：1.741が内蔵されているが、scapoliteの試料については弾性的性質が余り知られていないため、このコード内蔵値を使用した。 M_h, M_l をはじめ、これらのパラメータの値は必ずしも一意的、機械的に定められない場合もあり、個々の物質に適した代表値を与える必要がある点に留意すべきである。当然ながら R_l の値は1とした。

6. おわりに

これまでの議論の中で述べてきたように、新しい格子熱容量関数は、(1)比較的等方的な構造を持ち、(2)基本単位格子に多種多様な原子を含むような結晶を対象としたフォノン密度分布モデルに立脚しており、また、調和振動を仮定しているため、(3)格子振動の非線形性が無視できるような低温の熱容量に対して有効と考えられるものである。

格子振動モードあるいはフォノン密度分布のモデル化に関しては、EinsteinやDebye以来関心が払われてきたテーマであり、モデルの厳密化、精密化という点では既に多くの優れたものが知られている。しかし、それらのモデルが持つ欠点は、熱容量実測結果の解析、例えば異常熱容量の分離や未測定温度領域への格子熱容量曲線の外挿といった目的には利用しにくいという点である。そのため、今日に至るまでDebyeモデル等を利用している例が散見される。本モデルは比較的容易に得られる組成、結晶構造データに基づいて幾つかのパラメータを決めてやれば、あとは θ_{KW} のみが残されるので、原則としてDebyeモデル等と同様に利用することができる。新しい熱容量関数の複雑さも、パーソナルコンピュータが広く普及している今日では3つの計算コードの利用により使用者の負担とはならないであろう。

筆者らはここで紹介した熱容量関数を用いて幾つかの物質の異常熱容量の分離と解析を試みた。その結果については別の機会に紹介したい。

文献

- 1) S.W. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 35 (1979).
- 2) N. Komada, E.F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* to be published.
- 3) G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, New York (1945).
- 4) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 6th ed., John Wiley and Sons, New York (1986).
- 5) P.L. Leath, B. Goodman, *Phys. Rev.* **181**, 1062 (1969).

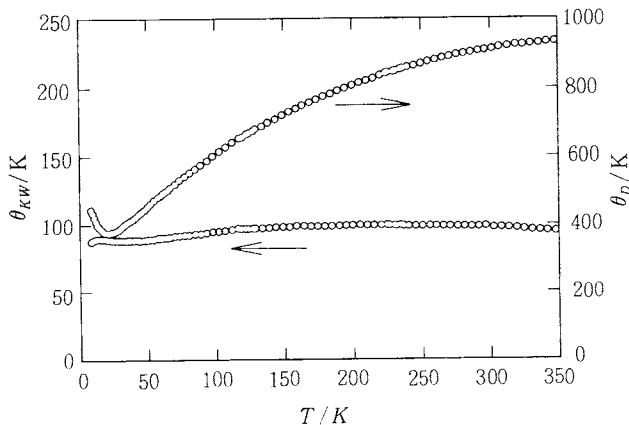


Fig.7 Temperature dependences of apparent θ_{KW} and θ_D for the Me-69 sample.

- 6) H.C. Thacher, Jr., *J. Chem. Phys.* 32, 638 (1960).
7) N. Komada, D.P. Moecher, E.F. Westrum,

Jr., B.S. Hemingway, M. Yu. Zolotor, T.V. Semenov, I.L. Khodakovsky, *J. Chem. Thermodyn.*, to be published.

熱測定関係国際会議ニュース

August 25 – 28, 1989, China

IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics
(詳細は Vol.14, No.4, p.142 参照)

March or October, 1989, Lille France

Journees de Calorimetric et d'Analyse Themique
(詳細は Vol.14, No.4, p.142 参照)

August 27 – 31, 1990, Como, Italy

11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics
(詳細は Vol.15, No.4, 会告参照)

August 26 – 30, 1991, Nice, France

5th ESTAC (European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry)
(詳細は Vol.15, No.4, p.184 参照)

September 17 – 21, 1989, Basel, Switzerland

The Symposium on Chemical Thermodynamics, Calorimetry and Thermal Analysis: AFCAT, AICAT and STK

AFCAT (フランス熱測定学会)

Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thecnique

AICAT (イタリア熱測定学会)

Associazione Italiano di Calorimetria et di Analisi Termica

STCK (スイス熱測定学会)

Schweizerische Gesslschaft für Thecnics und Kalorimetrie

contact: STK89

Dr. E. Marti

Ciba-Geigy Ltd.

CH-4002 Basel Tel (061) 696-5348
Switzerland (061) 696-1111