

## 講座

## 熱容量 2. 格子振動

齋藤一弥

(受取日: 2001年9月7日, 受理日: 2001年10月31日)

## Heat Capacity 2. Lattice Vibration

Kazuya Saito

(Received September 7, 2001; Accepted October 31, 2001)

Vibrational contribution to heat capacity of solid is explained. The Debye model is introduced through semi-classical consideration. It is emphasized that the Debye model does not assume the isotropy of solid. Lattice dynamical calculation of phonon density of states is described within a harmonic approximation for a 1-dimensional crystal in detail. Application to molecular solids is outlined while assuming the use of the atom-atom potential method. Some examples are described of utilization of lattice dynamical calculation and of analysis of lattice heat capacity. Briefly commented are advanced topics of lattice heat capacity, including localization of vibration and low-energy excitation in disordered system, anharmonic cases, and phason contribution in incommensurately modulated system.

## 1. はじめに

固体にはその外形を保つ性質があるから、固体中の原子はエネルギー極小位置の周りで熱振動している。したがって、固体の熱容量を考える際、原子の熱振動は最も一般的かつ基本的なものといえる。事実、磁性や伝導性などに関係した熱容量が存在する場合でも、その解析には熱振動による熱容量を正しく見積もることが求められる。本稿では固体の熱容量を念頭に、固体中の原子・分子の熱振動について解説する。

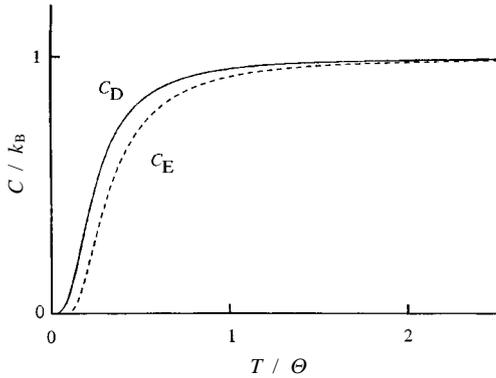
固体中の原子が感じるポテンシャルエネルギー  $V(x)$  はそのエネルギー極小位置から測った座標  $x$  を使って

$$V(x) = a x^2/2 + b x^3/3 + c x^4/4 + \dots \quad (1)$$

のように展開することができるはずである。展開に  $x$  の 1 次の項がないのは、極小位置ではポテンシャルエネルギーの勾配が 0 だからである。展開の 3 次以上の項を無視する近似

を調和近似という。これは、復元力が変異に比例するいわゆるフックの法則に対応する。調和近似の範囲内では粒子は調和(単)振動を行う。3 次以上の項をまとめて非調和項という。非調和項は固体の熱膨張や分光学的実験で観測されるスペクトルの温度依存性などの原因となっている。熱膨張には奇数べきの非調和項が必須であることに注意しよう。偶数べきだけの非調和項ではポテンシャルの反転対称性が崩れず、波動関数は奇関数が偶関数に限られる。このため位置  $x$  の平均値が常に 0 になってしまうからである。

調和振動子の量子力学的取扱によれば、そのエネルギー準位は等間隔であり、その間隔は古典的に求めた振動数 ( $\nu$  または  $\omega$ ) にプランク定数を乗じたものに等しい。ただし、不確定性原理により最低エネルギーはポテンシャルエネルギーの最小値と一致せず、有限の零点エネルギー ( $h\nu/2$ ) を持つ。このような調和振動子が多数集まった系の平衡熱力学量は統計力学によって容易に計算できて、調和振動子 1 個あたりの熱容量は



**Fig.1** Temperature dependence of the Einstein ( $C_E$ ) and Debye ( $C_D$ ) formulas of heat capacity. Characteristic temperature (either Einstein or Debye temperature) is denoted by  $\theta$ .

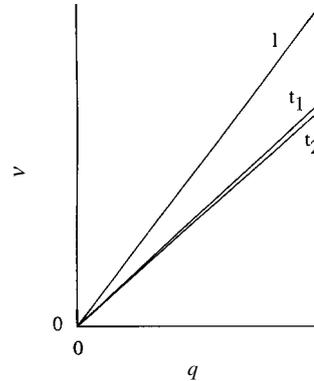
$$C_E = k_B(h\nu/k_B T)^2 \exp(-h\nu/k_B T) / [1 - \exp(-h\nu/k_B T)]^2 \quad (2)$$

となる。 $T=0$ では0に、充分高温では $k_B$ になり古典物理学<sup>1)</sup>から期待されるエネルギー等分配則 (Dulong-Petitの法則<sup>2)</sup>)を満たしている (Fig.1) これは、1907年にEinstein<sup>3)</sup>が固体の熱容量の温度依存性を説明するために求めた式であり、アインシュタイン熱容量と呼ぶ。Einsteinは固体中の原子振動のエネルギーが離散的で一定間隔であるとする、実験で見いだされていた熱容量の温度依存性 (低温では小さく高温で古典値 (Dulong-Petitの値)) が定性的に説明できることを示した。これはPlanckの量子仮説が電磁波 (黒体放射の問題) にとどまらない一般性を持つことを示したものである。Einsteinの熱容量についての研究は光電効果の研究と並んで量子力学の建設において重要な役割を果たした。

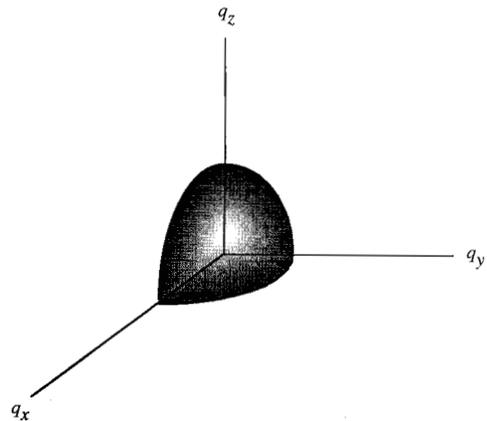
力学で学んだように互いにバネで結ばれた (調和的相互作用をする) 多体粒子系の振動は、互いに相互作用しない基準振動 (ノーマルモード) の重ね合わせで表現できる。粒子の数が $10^{23}$ 程度と莫大になった固体の場合でもこれは同じである。調和振動子の熱容量が既知なので、調和近似の範囲内では、固体の熱容量は

$$C_{\text{total}} = C_E(T, \nu) G(\nu) d\nu \quad (3)$$

と書けることになる。ここで $G(\nu)$ は、振動数 $\nu$ の振動モードが系内にいくつ存在するかを表す分布関数であり、フォノン状態密度あるいは格子振動スペクトルという。このような事情のため、問題はフォノン状態密度をいかに求めるかに帰着する。



**Fig.2** Dispersion relation of sound waves (three acoustic mode of lattice vibration). Branches are designated as l for longitudinal one and as  $t_1$  and  $t_2$  for transverse ones.



**Fig.3** Equal-frequency surface of an acoustic branch of lattice vibration in crystal-momentum ( $q$ ) space near the origin (the limit of a long wavelength). The area of the surface, which is proportional to the number of normal modes, is proportional to  $|q|^2$  because of the linear dispersion relation of the sound wave (Fig.2).

## 2. デバイモデル

固体は実際には多数の原子からなっているが、固体の振動にはこのような事情を知らなくても理解できるものがある。連続弾性体の振動として記述できる振動である。このような振動に注目してフォノン状態密度を近似するのがデバイモデル<sup>4)</sup>である。なお、連続弾性体としての記述が長波長・低振動数領域の格子振動についてのみ許される近似であることは次節で示される。

**Table 1** Debye temperatures (in K) obtained from temperature dependence of heat capacity and sound velocities.

substance	Al	Cu	Ag	Au	Cd	Sn	Pb	Bi	Pt	Ni	Fe	KCl	NaCl	CaF	FeS
heat capacity	399	329	212	166	168	185	72	111	226	435	467	230	281	474	645
sound velocity	396	313	220	186	164	165	86	111	220	441	460	227	305	510	696

振動モードは波数（あるいはその逆数である波長）、伝播方向、分極方向（縦波と横波）で区別できる。したがって振動モードを区別し・数えるには、波数空間（波数で大きさ、伝播方向で向きを決めた波数ベクトルで作られる空間）で考えるのが都合がよい。たとえば、弾性体のある特定の方向へ伝播する振動の波数 $q$ と振動数 $\nu$ の関係を図示するとFig.2のようになる。このような波数に対するエネルギー（振動数）の依存性を表す関係を分散関係と呼ぶ。Fig.2から波数と振動数に比例関係があることがわかる。この傾きは音速に対応している。さて、音速は方向により異なるとは、比例関係そのものは振動の伝播方向によらず成立する。ここである分枝について、波数空間において等振動数面を考える（Fig.3）波数と振動数の比例関係から、異なる振動数に対応する等振動数面は原点の近くでは相似形になる。したがって、この等振動数面とある方向における原点からの距離（たとえば $q_x$ 軸との交点）を使うと、等振動数面の面積は $q_x^2$ に比例することがわかる。等振動数面の面積は可能な振動モードの数に比例しているから、フォノン状態密度は $q_x^2$ に、つまり $\nu^2$ に比例することになる。

以上のように波数と振動数の比例関係を仮定すると、フォノン状態密度 $G(\nu)$ は

$$G(\nu) = (V/N)\nu^2 (\nu_{t1}^{-3} + \nu_{t2}^{-3} + \nu_l^{-3}) d\Omega \quad (4)$$

となる。ここで $V$ は体積、 $\nu$ はそれぞれ横波（添字 $t$ 、分極方向が2種類）と縦波（ $l$ ）の音速、積分は伝播方向についての積分である。デバイモデルはこの $G(\nu)$ が全振動数で成立すると仮定する。ただし、運動自由度は1粒子あたり3であるべきだから、積分の上限、デバイカットオフ $\nu_D$ を

$$3 = \int_0^{\nu_D} G(\nu) d\nu \quad (5)$$

となるように定める。 $G(\nu) = a \nu^2$ と書くことにすると、 $\nu_D = (9/a)^{1/3}$ であることがわかる。こうしてデバイモデルでは結晶の熱容量（デバイ熱容量 $C_D(T, \nu_D)$ ）は $x = h\nu/k_B T$ として

$$\begin{aligned} C_D(T, \nu_D) &= \int_0^{\nu_D} C_E(T, \nu) G(\nu) d\nu \\ &= \int_0^{\nu_D} a \nu^2 k_B x^2 e^x (e^x - 1)^{-2} d\nu \\ &= 9k_B (k_B T / h \nu_D)^3 \int_0^{h \nu_D / k_B T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (6) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $a$ を $\nu_D$ であらわした。上式は温度の次元を持つパラメータ $\theta_D (= h \nu_D / k_B)$ を使うと

$$C_D(T, \omega_D) = 9k_B (T / \theta_D)^3 \int_0^{\theta_D / T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (7)$$

と書き直すことができる。この $\theta_D$ はこの熱容量関数を特徴付ける唯一のパラメータ（特性温度）であって、デバイ温度という。Debyeの熱容量関数も前出のEinsteinのものと同じく、絶対零度では0で温度上昇とともに急激に大きくなり、高温で1自由度あたり $k_B$ に収束するという温度依存性を示す（Fig.1）デバイ温度は実測の熱容量からだけでなく、(4)式を用いて音速からも求めることができる。簡単な化合物では両者はよく一致する（Table 1）デバイ温度の大まかな目安としては、簡単な有機物では50 K程度、金属で200 K程度、ダイヤモンドなど共有結合性結晶では1000 Kといった大きさになる。なお、Einsteinの熱容量関数における特性温度も同様に定義することができ（ $\theta_E = h \nu_E / k_B$ ）、アインシュタイン温度と呼ぶこともある。

非常に低い温度では、Debyeの熱容量関数に含まれる積分の範囲を0から無限大としてよい。このとき定積分は $4\pi^4/15$ となるので、熱容量は $T$ の3乗に比例して大きくなる。このような極低温における結晶の熱容量の温度依存性をデバイの $T^3$ 則という。Einstein<sup>3)</sup>の熱容量関数は実測の熱容量の温度依存性の特徴（0 Kでは0、高温では古典値に収束する）を説明することに成功したが、低温での温度変化が急激すぎた。Debye<sup>4)</sup>は結晶を連続体として取り扱うことで振動数の分布を取り入れ、低温での実験結果を説明できるよう改良したのであった。

Debyeの取り扱いとは固体が3次元空間に存在することを利用している。しかも固体の微視的構造の情報をほとんど用いていないので、その適用範囲は結晶に限らないはずである。しかし実際には、非晶質固体の熱容量は後で紹介するとおりデバイモデルだけでは理解できない。一方、ここで行った3次元での取り扱いを1次元あるいは2次元固体に適用すると得られるフォノン状態密度はまるで異なったものになる（それぞれ $\nu^0$ と $\nu^1$ に比例）。こうした事情は異方性の強い固体の熱容量を理解する上で基本的な立脚点になる<sup>5)</sup>（後述の例を参照）。

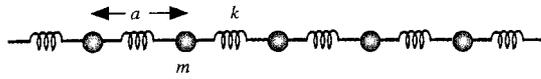


Fig.4 Simplest one-dimensional crystal.

### 3. 格子力学：一次元系の計算

前節で説明したデバイモデルでは、固体を構成する原子の数以外、固体の構造についての情報を用いていない。本節では、いよいよ固体の微視的構造を取り入れた計算を行ってみる。説明のため一次元の結晶を表す最も簡単なモデルについて検討する。長さ  $a$  の単位胞にただ一つの原子（質量  $m$ ）を含むとする（Fig.4）ただし、めんどうな表面（一次元を考えている今の場合は両端）の効果を除くために結晶を構成する原子の数  $N$  は非常に大きく、しかも両端が繋がった輪になっているものとする。すなわち

$$r_0 = r_N \quad (8)$$

である。これを周期的境界条件といい、結晶の性質の考察にあたってしばしば用いられる。

さて、隣り合った原子間にもみ相互作用が働くとしよう。平衡原子間距離  $a$  からほんのわずかだけ離れた場合のことだけを考えることにすると、相互作用  $V$  は

$$V = k (r_j - r_{j+1} - a)^2/2 \quad (9)$$

と近似できる（調和近似）。ここで  $k$  はバネ定数である。すると  $j$  番目の原子の運動方程式は

$$m \frac{d^2 r_j}{dt^2} = k (r_{j+1} - r_j - a) + k (r_{j-1} - r_j - a) \quad (10)$$

となる。これは原子の平衡位置  $r_{j,0}$  からの変位  $x_j$  を使うと

$$m \frac{d^2 x_j}{dt^2} = k (x_{j+1} - x_j + x_{j-1} - x_j) \quad (11)$$

と書き直すことができる。ここで、結晶を考えているので

$$r_{j+1,0} - r_{j,0} = r_{j,0} - r_{j-1,0} = a \quad (12)$$

が成立する。

相互作用を調和的と考えたので、得られる解は調和振動となり結晶中を伝播する。そこで

$$x_j = A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j,0})] \quad (13)$$

の形の解を見つけよう。ここで、 $A(q)$  は初期位相を含めた振動の振幅、 $\omega (= 2\pi\nu)$  は角振動数、また  $q$  は波数（波数ベクトル）である。これを運動方程式に代入すると

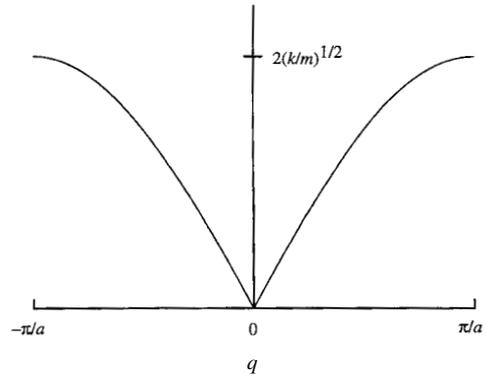


Fig.5 Phonon dispersion relation for the simplest one-dimensional crystal shown in Fig.4, while assuming a harmonic interaction between the neighboring atoms.

$$\frac{dx_j}{dt} = -i\omega A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j,0})] \quad (14)$$

$$\frac{d^2 x_j}{dt^2} = -\omega^2 A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j,0})] \quad (15)$$

から

$$\begin{aligned} & -m\omega^2 A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j,0})] \\ & = k \{ A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j+1,0})] \\ & \quad - A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j,0})] \\ & \quad + A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j-1,0})] \\ & \quad - A(q) \exp[i(\omega t + q r_{j,0})] \} \end{aligned} \quad (16)$$

となる。両辺に共通な  $A(q) \exp(i\omega t)$  を約分し、式12を用いると

$$\begin{aligned} m\omega^2 & = -k [\exp(ika) - 1 + \exp(-ika) - 1] \\ & = 4k \sin^2(qa/2) \end{aligned} \quad (17)$$

となる。

さて得られた分散関係は  $q$  について  $2\pi/a$  を周期とする関数である。これは結晶が  $a$  という周期を持っていることと直接関係している。私たちが仮定した解では  $r_{j,0} = aj$  と考えているから  $q$  を  $2\pi/a$  だけずらしても原子の変位は不変である。そこで原点に最も近い領域を図示すると Fig.5 が得られる。 $q$  が小さいところでは  $\omega$  は  $q$  に比例していて前節で考えた状況が実現している。事実、傾き  $a(k/m)^{1/2}$  は張力  $ka$ 、線密度  $m/a$  の弦における音速に等しい。一方、 $q$  が大きくなると  $\omega$  と  $q$  の比例関係は成り立たなくなり、 $q = \pi/a$  では  $\omega$  の  $q$  に対する勾配は0になる。このとき波長は  $2a$  であり、

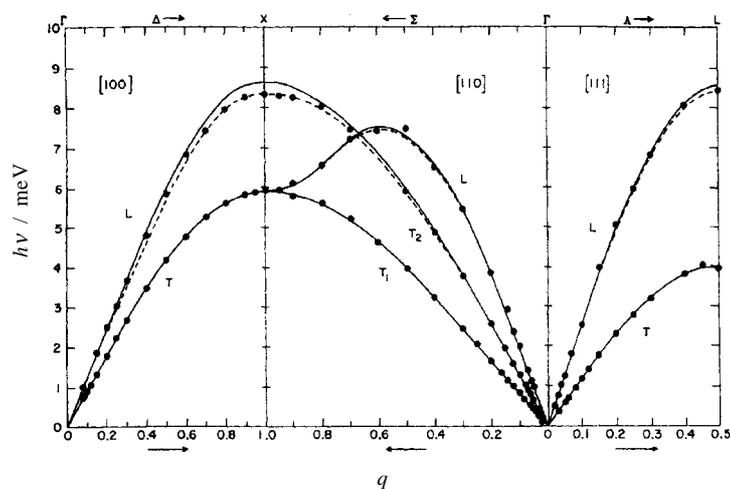


Fig.6 Experimental (closed circle) and theoretical (solid and dashed lines) phonon dispersion relations of crystalline argon at 10 K.<sup>9)</sup> Two theoretical calculations assume different interatomic potential functions.

隣り合った原子は互いに逆向きに変位していて、実際の結晶が連続弾性体ではなく格子状の構造を持つという事情が最も顕著に現れることも納得される。

先の周期的境界条件によれば、考えている1次元結晶中にはちょうど整数個の波が収まっていなければならない。波長は $2\pi/q$ であたえられるから、この条件は $n$ を整数として

$$Na = n 2\pi/q \quad (18)$$

と表される。これから可能な $q$ の値として

$$q = n (2\pi/Na) \quad (19)$$

が得られる。すなわち可能な $q$ の値は結晶格子の離散性を反映して $2\pi/Na$ ずつとびとびの値を取ることがわかる。ただし実際には $N$ が非常に大きいので $q$ はほとんど連続的と考えて良い。また $q$ として意味があるのは分散関係の周期 $2\pi/a$ に限られるので、可能な $q$ は $N$ 個である。これは運動の自由度の数に対応している。実際の原子の運動はこうして得た各々の $q$ に対応する振動(基準振動)の重ね合わせとなる。

相互作用が調和的であるとする限りこれまでの計算方法を、単位胞に複数の原子が含まれる場合や相互作用が最近接原子に限られない場合、また2次元、3次元へ拡張することは(面倒ではあるが)困難ではない。詳しくは成書を参照されたい。<sup>6-8)</sup> た例えば、質量のみが異なる2種類の原子(質量 $M$ と $m$ )が等間隔( $a$ , 格子定数は $2a$ )に存在する一次元系の場合には、 $q$ が小さいところで

$$\omega = qa [2k/(M+m)]^{1/2} \quad (20)$$

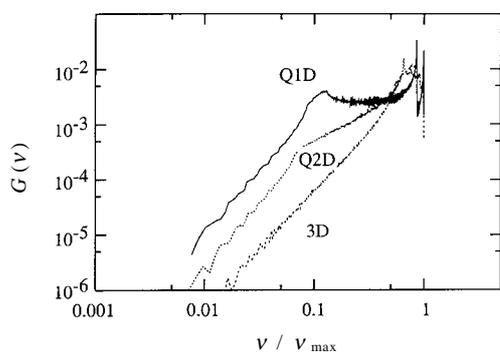
$$\omega = [2k/(M^{-1} + m^{-1})]^{1/2} \quad (21)$$

と近似することのできる二通りの解が可能である。このうち前者は $\omega$ と $q$ の比例係数が音速になることから容易に得られる結果である。

一般に $n$ 次元の結晶において $q=0$ の付近では $n$ 個の解が $\omega$ と $q$ の間に比例関係を示す。このような振動は先に説明した通り連続体中を伝播する音波を表すので音響モードと呼ぶ。 $n$ 個の音響モードの内、1個は進行方向と原子の変位の方向が同じ縦波、残りの $(n-1)$ 個は横波である。音響モード以外のモードを光学モードという。単純なイオン結晶などでは異種原子が逆向きに変位することで時間に依存した分極を生じ、光(電磁波)と強く相互作用することからこのように呼ばれる。

このような格子振動の分散関係の計算方法が妥当なことは、中性子の非弾性散乱によって確認することができる。アルゴンについての結果<sup>9)</sup>をFig.6に示す。観測データ(黒丸)以外に2種類の計算結果(実線と破線)が示されているが、観測データと計算結果の一致は大変良い。

さて、分散関係が求められればそれを全波数空間にわたって積分することによりフォノン状態密度を求めることができる。単純立方格子についてすべての最近接原子間の力の定数を等しいとおいた場合(3D)、特定の面内で大きくそれに垂直な方向に小さいとした場合(Q2D)、特定の方向に大きくそれに垂直な面内で小さいとした場合(Q1D)の格子振動のフォノン状態密度のモデル計算の結果をFig.7に示す。両対数プロットであるから勾配に注目すると、3Dの低振動数側ではデバイの取り扱いに符合して振動数の2乗に比例していることがわかる(勾配が2)。高振動数側には結晶の格子構造の効果が現れている。Q2DとQ1Dでは最低振動



**Fig.7** Phonon density of states of isotropic (3D), quasi-two-dimensional (Q2D, large force constants in plane) and quasi-one-dimensional (Q1D, large force constant in one-direction) monatomic cubic crystals.

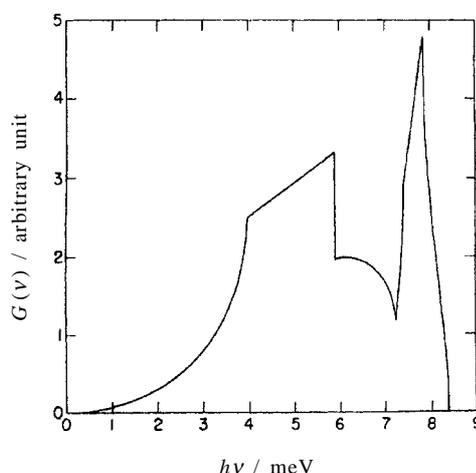
数領域では振動数の2乗に比例しているが、それより上の振動数領域では、その異方性を反映して振動数の1乗と0乗に比例したフォノン状態密度が実現していることがわかる。

#### 4. 格子振動計算の利用

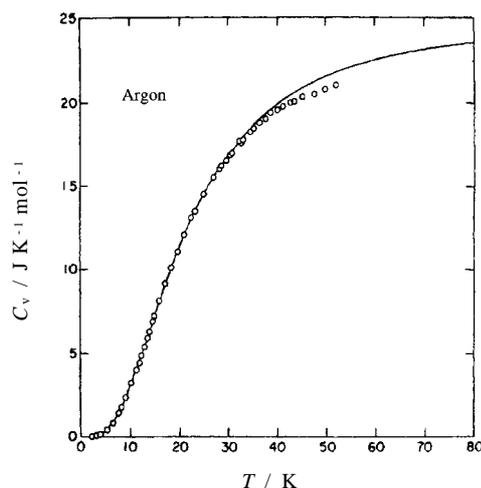
調和近似を仮定する限り、ポテンシャルエネルギーさえ決まれば格子振動計算を行うことにそれほど困難はない。問題はポテンシャルエネルギーをいかにして知るか、現実的には決めるか、である。

無機化合物については計算機の発展に伴い最近では原子間相互作用を計算で求めることが行われるようになりつつある。第一原理計算では種々の変位パターンについて全エネルギーを求め、これを微分することによってバネ定数を求めることになるので計算量は膨大である。現段階では、これは計算を生業とする人たちの仕事であって、熱容量の解釈にあたってこのような計算を行うことは困難であろう。

分子結晶の場合には、分子内化学結合と分子間力のエネルギーの大きさが大きく異なるので、格子振動を考える際に分子を剛体と考えるのは一般に良い近似である。したがって、分子の並進3自由度と回転3自由度を用いて計算すればよい。<sup>10,11)</sup> ポテンシャルエネルギーに関しては、量子化学計算によることももちろんできるが、炭素原子、水素原子などからなるそれほど複雑でない分子の結晶については、分子間相互作用は異なる分子に属する原子間相互作用の和として近似的に表すことができ(原子-原子ポテンシャル法)、その相互作用パラメータが多くの化合物に適用できることが確かめられている。<sup>12,13)</sup> 相互作用パラメータは成書<sup>12,13)</sup>にある。この方法は、便法であるには違いないけれども、いちいち分子間相互作用を計算することに比べればきわめて有利であることは明らかである。並進と回転を

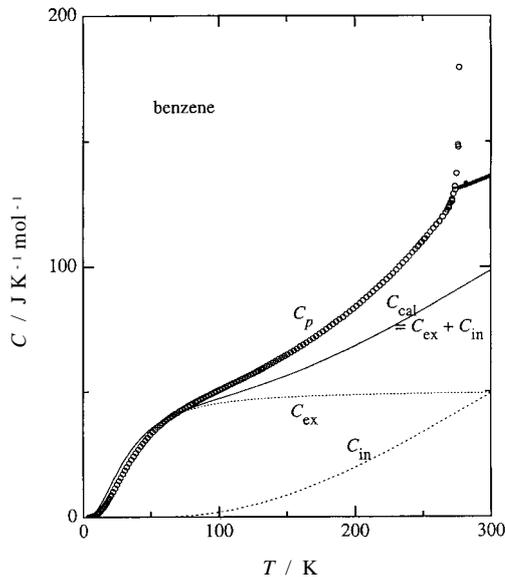


**Fig.8** Theoretical phonon density of states of crystalline argon<sup>9)</sup> obtained from the lattice dynamics calculation shown in Fig.7.



**Fig.9** Experimental heat capacity of crystalline argon<sup>21)</sup> and theoretical result<sup>9)</sup> obtained from the phonon density of states in Fig.8. The  $C_p - C_v$  correction was applied on the experimental data ( $C_p$ ) to yield  $C_v$ .

独立な自由度と考える方法の場合には、格子振動計算の前にエネルギー最小化を行い、分子にトルクが動かない状態に対して計算を行わなければならない。<sup>14)</sup> 分子内振動とのカップリングを考慮するには、特定の自由度のみを取り入れる方法<sup>15-19)</sup>以外に、分子内基準座標を基底にとる方法<sup>20)</sup>もある。いずれにしても分子内振動についての力の定数が

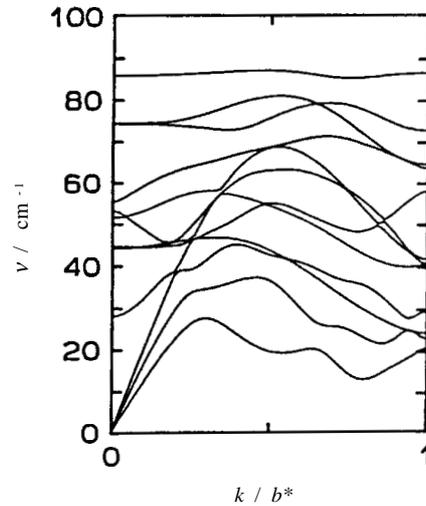


**Fig.10** Experimental<sup>22)</sup> (open circle for solid and closed circle for liquid) and theoretical heat capacities of benzene. The experimental data ( $C_p$ ) is here directly compared with the calculated ones ( $C_{ex}$ , contribution of external lattice vibrations;  $C_{in}$ , contribution of intramolecular vibrations;  $C_{cal}$ , their sum) without the  $C_p - C_v$  correction.

必要なのはいうまでもない。

計算の一例として先ほどのアルゴン<sup>9)</sup>をもう一度引用しよう。Fig.8が計算で求められたフォノン状態密度、Fig.9はこれを用いた熱容量の計算値と実測値<sup>21)</sup>の比較である。Fig.6の分散関係の一致から期待されるとおり、熱容量についても計算値と実験値の一致は大変良い。分子結晶について文献記載の一般的な分子間ポテンシャルを用いた場合にはこれほどの一致は期待できない。ベンゼン結晶の場合を紹介しよう。格子振動計算から求めた熱容量はFig.10の点線になる。100 K付近で $6R$  ( $\approx 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )に飽和していることがわかる。これより高温では分子内振動の熱励起が顕著になり(破線)、熱容量の増加のかんりの部分がこの寄与によるものであることがわかる。実測値<sup>22)</sup>(白丸)と計算値(実線)の差は、いわゆる $C_p - C_v$ 補正などに対応する量である。調和近似での計算値と実測値の比較にはこの補正が必要であり、先ほどのアルゴン<sup>9,21)</sup>の場合はこの補正が施してある。実際にはこの補正を行っても融点近傍では計算値と補正後の実験値は一致しない。この差には融解前駆現象に関係した情報が含まれていると考えられている。<sup>22)</sup>

熱容量の定量的解析を目的として上で紹介したように格子振動計算を行うことは実際には多くない。それは、後述



**Fig.11** Calculated phonon dispersion relation of crystalline bis(4-chlorophenyl)sulfone in the room temperature phase.<sup>24)</sup> On cooling, the crystal undergoes a structural transition at 148.5 K, below which the incommensurate modulation wavevector coincides well to the location of a dip in the dispersion relation around  $0.8b^*$ .

するように、現在の熱容量測定精度が不十分であるためである。しかし、変位型相転移を引き起こすソフトモードの同定などに格子振動計算は大きな威力を発揮する。たとえば、水晶などのように四面体や八面体の「固い」基本単位が連なってできる骨格構造を持つ化合物では、分子結晶の場合同様、多面体の変形に比べて回転運動ははるかに容易である。したがって、そうした回転運動からなる低エネルギー基準振動の特定はソフトモードの候補の絞り込みとして大きな意味を持っている。このような目的には、現実的な力の定数すら必要ではない。<sup>23)</sup> 分子結晶の場合も、原子-原子ポテンシャルを用いた格子振動計算により、変位型相転移で生じる変位パターンを予想できる。<sup>15,24-27)</sup> Fig.11にそのような計算の例<sup>24)</sup>を示す。ビス(4-クロロフェニル)スルホン( $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$ )という化合物の高温(高対称)相の格子振動の分散関係であるが、最低エネルギー分枝の $0.8b^*$ 付近にへこみが見える。分散関係のへこみは、その格子振動パターン(基準振動の固有ベクトルに対応)に対してその結晶が潜在的に弱い不安定性を有することを示している。この結晶は温度を下げると148.5 Kで変位型相転移により不整合相に移るが、その変調波数がまさにこのへこみに対応していて、低温構造解析の結果<sup>28)</sup>から得られた構造変化とへこみにおける変位パターン(固有ベクトル)は基本的に一致している。

5. 熱容量とフォノン状態密度

熱容量とフォノン状態密度の間には

$$C_{\text{total}} = C_E(T, \nu) G(\nu) d\nu \quad (22)$$

という関係が存在するので、原理的（数学的）には熱容量の温度依存性からフォノン状態密度を求めることが可能ではなくである。実際にある程度の情報を導くことに成功した例<sup>29)</sup>もあるが、現実的には、これを実行するには現在の熱容量測定精度はまだ不十分であり、少なくとももう1桁、有効数字を増やし、不確かさを0.01%以下にする必要がある。

現状において熱容量から格子振動について確実に得られる情報は、極低温領域（5 K以下）における熱容量の $T^3$ 則から求めるデバイ温度である。これは先に説明したとおり低振動数領域におけるフォノン状態密度 $a\nu^2$ の係数 $a$ と関係している。ここで注意しなければならないのは、構成粒子として何を仮定したかを明示しなければならないことである。とくに分子結晶の場合、原子を構成粒子と考えるか分子を構成粒子と考えるかで粒子数がまったく異なることになる。さらに、もともとデバイモデルは音響モードだけを対象としたモデルであるから、分子結晶における回転的格子振動モード（稜動モード）にはまったくあてはまらないことを銘記すべきである。

格子熱容量の解析の例として、負の熱膨張を示す $\text{HfW}_2\text{O}_8$ を紹介する。<sup>30)</sup> 熱容量を $T^3$ で除した形でプロットしたのがFig.12である。極低温領域に水平な部分が見られるが、これがデバイの $T^3$ 則にあたる部分である。最低温度付近での値から1 molあたり3自由度を仮定したデバイ温度として138 Kが得られる。一方、10 K付近の極大はデバイ型に比べて大きな状態密度が比較的低エネルギーに存在することを示している。どんな結晶でも波数空間で原点から離れるに従い結晶の格子構造のために分散関係の勾配が緩やかになるので、この程度の温度でDebyeの熱容量関数より大きな熱容量をとることは普通である。しかし、この物質のように低温における値の4倍を越える極大を示すことは稀である。したがってこの極大は、この物質の格子振動の特徴を表していると考えられる。この物質と同様に負の熱膨張を示す類似化合物 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ で中性子散乱によってフォノン状態密度（ただし原子核により散乱断面性が異なるためそれによって加重平均したもの）が実測されており、かなり広い周波数にわたる分布が報告されていることを参考に、デバイ関数、アインシュタイン関数（2個）、箱形分布（2個；振動数の下限から上限まで一定の状態密度を表す）を仮定し、当てはめにより求めた有効フォノン状態密度をFig.13に示す。ここで箱形分布という乱暴な仮定を行うのは、熱容量が振動モードの起源や対称性を一切区別しないという

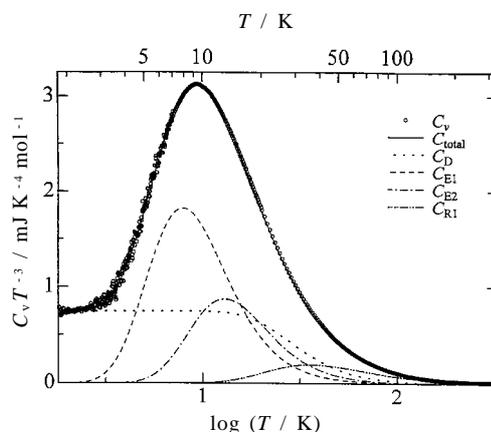


Fig.12 Experimental heat capacity (circle, corrected to  $C_v$ ) and its decomposition (lines) for  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ <sup>30)</sup> showing a negative thermal expansion in a wide temperature range.

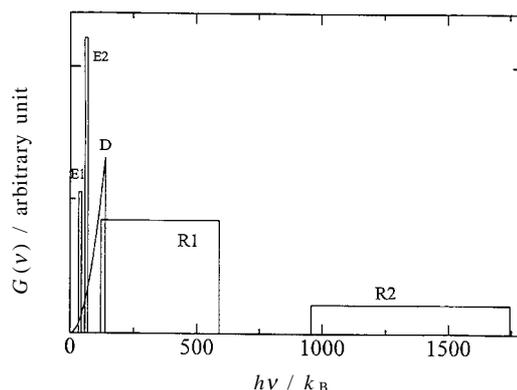
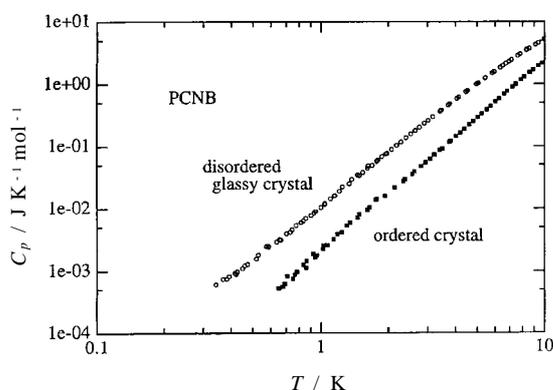


Fig.13 Effective phonon density of states of  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ <sup>30)</sup> obtained through an analysis of the temperature dependence of heat capacity.

事情によっている。熱容量を問題にする限り、幅が広く顕著な特徴を持たない状態密度を近似するには、残念ながら箱形分布でも充分ということもできる。それぞれの寄与はFig.12に示したとおりである。10 K付近の極大はE1およびE2と示した状態密度の鋭い極大に対応していることがわかる。グリユナイゼン定数についての熱力学的解析により、対応する格子振動モードが負の熱膨張に重要な役割を果たしていることが示されている。<sup>30)</sup>

6. おわりに

熱容量との関係を念頭に格子振動について解説を行ってきた。注意すべき点や残された課題について最後に簡単に



**Fig.14** Heat capacities of orientationally ordered crystal and orientationally disordered glassy crystal of *p*-chloronitrobenzene (PCNB) at low temperature.<sup>37)</sup> The heat capacity of the glassy crystal does not follow the Debye  $T^3$  law.

紹介しておこう。

格子振動計算は基本的に結晶の基本的特徴である周期性を最大限に利用している。種々の乱れによってこの周期性が乱れた場合には同じように計算を行うことが出来ない。しかし、それでも調和近似の範囲内では格子振動は基準振動の重ね合わせで表される。周期性のない乱れた系では高振動数領域で振動の局在が起きることが知られている。<sup>31)</sup> また、変位型相転移を引き起こすソフトモードも局在する可能性がある。<sup>32)</sup>

調和近似が不十分になると、もはや解析的に運動方程式を解くことができなくなる。平均場近似によって非調和性を取り込むか<sup>11,33,34)</sup> 分子動力学計算によって粒子(原子・分子)の運動を追跡し、速度相関関数から状態密度を求める必要がある。<sup>35)</sup> こうして求めた状態密度は温度により変化する。調和近似で求めたフォノン状態密度が(またそれで良く近似されている現実の系のフォノン状態密度が)温度変化しないのは、調和振動子のエネルギー準位が(理屈の上では)無限に大きなエネルギーに至るまで等間隔で続いていて、飽和することがないためである。調和近似で系が記述できなくなるとこれは成り立たないから、中性子散乱などによる実測の状態密度も温度変化を示す可能性があることになる。注意が必要である。また、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに1自由度あたり $k_B T/2$ のエネルギーが分配されること(熱容量が $k_B$ となること)をエネルギーの等分配則ということもあるが、これはポテンシャルエネルギーが調和的である場合に限られる。つまり非調和振動では成り立たないことも忘れてはならない。<sup>36)</sup>

構造に乱れのある系の熱容量は、ここまで解説したもの

だけでは説明できないことが知られている。たとえば、重心位置については周期性を保ち、分子配向について乱れたガラス性結晶の極低温熱容量<sup>37)</sup>(Fig.14)は、配向秩序化した結晶の熱容量よりはるかに大きく、またデバイの $T^3$ 則に従わない。こうした振る舞いの起源と普遍性を巡って活発な研究が続けられている。<sup>38,39)</sup>

インコメンシュレート相(特定の自由度について元の格子周期とは不整合な周期で変調を受けた構造を持つ相)や準結晶では、その対称性の破れに対応したゴールドストーンモードとしてフェーズン励起が考えられる。格子振動の音響分枝と同様、波数と励起エネルギーには比例関係があると予想されるため、低温で熱容量に大きな寄与をし、音響分枝の数が増えたように見えるとされている。<sup>40-42)</sup> 研究例はまだ多くない。

## 文 献

- 1) L. Boltzmann, *Wiener Ber.* **63**, 712 (1871).
- 2) P. L. Dulong and A. T. Petit, *Ann. Chim. Phys.* **10**, 395 (1819).
- 3) A. Einstein, *Ann. Phys.* **22**, 180 (1907).
- 4) P. Debye, *Ann. Phys.* **39**, 839 (1912).
- 5) V. V. Tarasov, *Z. Fiz. Khim.* **27**, 1430 (1953).
- 6) M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford (1954).
- 7) W. Cochran, *The Dynamics of Atoms in Crystals*, Edward Arnold Ltd., London (1973); 格子振動, 小林・福地訳, 丸善, 東京 (1975).
- 8) P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- 9) Y. Fujii, N. A. Lurie, R. Pynn, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **10**, 2647 (1974).
- 10) G. Venkataraman and V. C. Sahni, *Rev. Mod. Phys.* **42**, 409 (1970).
- 11) S. Califano, V. Schettino, and N. Neto, *Lattice Dynamics of Molecular Crystals*, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- 12) A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York (1973).
- 13) A. J. Pertsin and A. I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method: Application to Organic Molecular Solids*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 14) S. Dasgupta and S. Sengupta, *J. Phys. C* **20**, 1611 (1987).
- 15) N. M. Plakida, A. V. Belushkin, I. Natkaniec, and T. Wasiutynski, *Phys. Status Solidi b* **118**, 129 (1983).
- 16) K. Saito, T. Atake, and H. Chihara, *Bull. Chem.*

## 熱容量 2. 格子振動

- Soc. Jpn.* **61**, 679 (1988).
- 17) K. Saito, M. Asahina, Y. Yamamura, and I. Ikemoto, *J. Phys.: Condensed Matt.* **7**, 8919 (1995).
- 18) K. Saito and I. Ikemoto, *Bull. Chem.Soc. Jpn.* **69**, 909 (1996).
- 19) D. Kirin, *J. Chem. Phys.* **100**, 9123 (1994).
- 20) G. Taddei, H. Bonadeo, M. P. Marzocchi, and S. Califano, *J. Chem. Phys.* **58**, 966 (1973).
- 21) P. Flubacher, A. J. Leadbetter, and J. A. Morrisom, *Proc. Phys. Soc. London* **78**, 1449 (1961).
- 22) 川路 均, 修士論文, 大阪大学大学院理学研究科 (1986).
- 23) A. P. Giddy, M. T. Dove, G. S. Pawley, and V. Heine, *Acta Cryst. A* **49**, 697 (1993).
- 24) K. Saito, K. Kikuchi, and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **81**, 241 (1992).
- 25) A. Criado, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2470 (1995).
- 26) H. Saitoh, K. Saito, Y. Yamamura, H. Matsuyama, K. Kikuchi, and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **91**, 89 (1994).
- 27) T. Wasiutynski and H. Cailleau, *J. Phys.: Condensed Matt.* **4**, 6241 (1992).
- 28) F. J. Zúñiga, J. M. Pérez-Mato, and T. Brezczewski, *Acta Cryst. B* **49**, 1060 (1993).
- 29) P. Batheja, S. Garg, and L. S. Kothari, *J. Chem. Phys.* **77**, 2213 (1982).
- 30) Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, Y. Iwasa, K. Saito, and M. Sorai, *Solid State Commun.*, in press.
- 31) J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
- 32) Y. Yamamura, K. Saito, M. Sorai, and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1649 (1998).
- 33) D. J. Footon, *Philos. Mag.* **3**, 49 (1958).
- 34) N. R. Werthamer, *Phys. Rev. B* **1**, 572 (1970).
- 35) 東條壯男, 川路 均, 阿竹 徹, 熱測定 **27**, 186 (2000).
- 36) 長岡洋介, 統計力学, 岩波書店, 東京 (1994).
- 37) K. Saito, H. Kobayashi, Y. Miyazaki, and M. Sorai, *Solid. State Commun.* **118**, 611 (2001).
- 38) 白神達也, 齋藤一弥, 阿竹 徹, 熱測定 **21**, 134 (1994).
- 39) 山室 修, 松尾隆祐, 固体物理 **34**, 575 (1999).
- 40) J. Etrillard, J. C. Lasjaunias, B. Toudic, and G. Coddens, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2334 (1996).
- 41) J. Etrillard, J. C. Lasjaunias, B. Toudic, and H. Cailleau, *Europhys. Lett.* **38**, 347 (1997).
- 42) 小林広治, 修士論文, 大阪大学大学院理学研究科 (2000).

### 要 旨

格子振動の熱容量への寄与について解説した。調和近似の範囲では格子振動による熱容量の理解はフォノン状態密度の理解と同義である。デバイモデルを越えるには結晶の周期性を利用して格子振動計算を行なう。1次元結晶について計算法を詳述し、現実の3次元結晶への拡張について説明した。格子熱容量解析のいくつかの実例を示すと共に、格子熱容量に関わる今後の課題についても簡単に紹介した。

齋藤一弥 Kazuya Saito  
大阪大学大学院理学研究科分子熱力学研究センター 助教授, Research Center for Molecular Thermodynamics, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5525, FAX. 06-6850-5526, e-mail: kazuya@chem.sci.osaka-u.ac.jp  
研究テーマ: 有機固体の物性  
趣味: 音楽