格子力学計算による石英の原子の異方性温度因子

金沢大学理学部 木原國昭

Kuniaki KIHARA: Lattice Dynamical Calculations of Anisotropic Temperature Factors of Atoms in Quartz.

The anisotropic mean square displacements, $\langle u^2 \rangle$, of atoms in β -quartz, calculated for a simple force constant model of an ordered structure were in an excellent agreement with the experimentally determined ones in the normal structure analysis, for both magnitude, and orientation of principal axes of ellipsoids. The force constants were determined via observed phonon frequencies, and hence the agreement of the observed $\langle u^2 \rangle$ with the calculated ones shows that the order-model of β -quartz is a sufficient one in explaining the anisotropic thermal parameters. In another word, the split-atom model, which was previously taken in a neutron diffraction study, is not a unique candidate for modelling such highly anisotropic thermal parameters. The present study emphasizes that thermal parameters obtained in structure analyses are usable in quantitative discussions of crystal structures with computational methods such as lattice dynamics or else.

1. はじめに

現在の結晶構造解析では回折計の使用あるいは測定値の各種の補正法の発達によって原子の温度因子を高い精度及び正確さで求めることが可能になっているものと思われるが、それがどの程度正しいのか、一般的には見積もることが困難である。そのために定性的な議論は可能であってもそれ以上のことは難しく、温度因子はただ論文を飾るだけという例すら見られる。高温型石英の構造については、以下に述べるような問題点が存在し、その研究の過程において温度因子の計算を思いついた。この研究を通じて、我々の構造解析の結果が思いのほか正確で、分光法などの他の研究手法から得られる結果と矛盾しないこと、あるいはその帰結として構造解析によって得られる温度因子を今まで以上に定量的に結晶構造の議論に用い得るという事が分かった。

2. 高温型石英の結晶構造の問題点

石英は約573℃で低温型 (α , 空間群P3₂21あるいはP3₁21) と高温型 (β , P6₂22あるいはP6₄22) の二

つの相の間を転移することが19世紀末の頃から知られている鉱物である¹⁾。両相ともおよそ $a(=b) \sim 5.0$, $c \sim 5.5 \text{ \AA}$ の単位胞中に三つのSiO₂を含む。10年ほど前から、この二つの相の間の1~2℃の範囲に、不整構造を持つ中間相と呼ばれる相が存在することが知られている¹⁻³⁾。 α 相の結晶構造については1960年代に回折法による多くの研究⁴⁻⁶⁾が行われたが、 β 相についての構造解析はそれほど多く行われているわけではなく、転移のメカニズムと関係して今だに議論のあるところである¹⁾。 α 相の構造を c -軸の回りに180°回転して重ねると、元の酸素、珪素原子位置のすぐ近くに新たな位置が生成される(第1図)。この回転操作は α 相に普遍的に見られるドフィネ双晶における双晶操作と同じであるので、これらの対を成す位置を「ドフィネ双晶関係にある位置」といい、各々を α_1 , α_2 と呼ぶ。すなわち α 相では僅かな変位でもう一つの可能な位置に原子が移動できるのである。実際に α_1 (あるいは α_2)位置が温度の上昇にともない α_1 , α_2 を結ぶ線分 $[\alpha_1 - \alpha_2]$ の中間点(β -位置と呼ぶことにする)に向かって途中まで移動し(第1図), 転移温度以下でもドフィネ双晶が形

第1図 石英の原子位置の投影⁸⁾

(a) [001] 投影: 括弧内は高さ
(b) [210] 投影: O_1 原子位置の温度による変化。温度は $T-T_0$ (T_0 は転移温度)で示す。

成されることが知られている^{4,7,8)}。この様なわけで、 β 相で各々の原子が α_1 , α_2 席に統計的に分布するのか、あるいは高対称の β -位置を占めるのかという識別困難な問題が存在する。回折強度データの詳細な検討からは秩序構造を支持する結果が得られるのに対して⁴⁾、電子顕微鏡観察において転移点付近の温度でドメイン模様が観察される事から、 β 相を無秩序構造であると推論する研究^{9,10)}が存在する。また600℃における構造を'split-atom model'で解析し、R-値が有意に低下したという事から無秩序構造を支持するという研究もあり¹¹⁾、その後の多くの研究は β 相を無秩序構造であると仮定するものが多い^{12,13)}。これとは別に一方では、 β 相を秩序構造と仮定して β -ic- α 転移を説明しようとする試みも行われている¹⁾。

β 相が無秩序構造を取るとしても、各々の席を

第2図 O_1 原子熱振動楕円体の主軸方向とベクトル p, q, r のステレオ投影⁸⁾。
 p, q, r は $Si_1-O_1-Si_3$ 面の3つの方向を表す。主軸1, 2, 3は白丸, $[a_1-a_2]$ は塗りつぶした三角で示す。

回折データによるフーリエ図等で識別することは困難である⁸⁾。またR-因子の差だけに基づいて結論を得る事は困難であろうと思われるのに加えて、電子顕微鏡観察では β 温度域における無秩序構造の直接的な証拠は与えられていない等の点を考慮し、筆者は、室温から約1100Kまでの範囲における10数点の温度で回折強度を測定して最小二乗法を行い、構造パラメタ、特に熱振動パラメタの温度依存性を詳細に調べ、無秩序構造では説明の困難な点の有ることを指摘した⁸⁾。また β 相には負の熱膨張や^{8,14)}、原子座標が温度によって殆ど全く変化しない等の特徴がある⁸⁾。

3. 熱振動パラメタの温度依存

酸素・珪素ともに熱振動の異方性は室温においてさえもかなり著しい。全温度域について秩序構造を仮定して行った最小二乗法の結果を示す。各温度における酸素原子の熱振動楕円体(TEと略記する)主軸をステレオ図上に示す事によって、その方向が室温から β 相まで連続的な軌跡をたどって変化することが示される(第2図)。特徴をまとめると、(1) α 相においては $[a_1-a_2]$ の方向は変化しない、(2) β 相におけるTE主軸1の方向は全温度域を通じて一定である、(3)(1)と(2)の方向は一致しない、等である。 β 相が原子の α_1 ,

α_2 位置についての無秩序分布から構成されているのであれば、TE主軸1の方向は、 $[\alpha_1 - \alpha_2]$ と一致することが期待される。この不一致はそれほど大きくはないが、室温から β 相までの連続性を考慮するならば、有意なものとするのが自然であろう。また他の研究グループ¹¹⁾による β 相の解析結果も第2図に示した位置と殆ど全く変わらない点にプロットされる。これが β 相を無秩序構造とするのには無理が有るのではないかとする一つの根拠である。第3図は酸素原子のTE主軸方向における平均二乗変位、 $\langle u^2 \rangle$ 、の温度依存を示す。 β 領域における軸1の方向における $\langle u^2 \rangle$ は α 相に比べてかなり大きく、転移点に近づくに伴い、直線から偏り大きめの値を取り、転移点で α 相のそれへとジャンプする。珪素の熱振動パラメタも同様の挙動を示す。

石英中の原子の運動の特徴は短距離構造を考えるだけで大体理解できる。すなわち、Si-O-Si面は相対的に'強く'、そのSi-Siを軸とする公転運動が最も容易であり、それに伴う僅かな歪を緩和するため、Siが連動して2回対称軸上を変位するという事であろうと思われる。しかしこの様な推論が可能であるとしても、著しい熱振動の異方性と $\langle u^2 \rangle$ の大きな値が秩序構造で可能かどうかについては全く判断できない。また転移点における $\langle u^2 \rangle$ のジャンプは何を意味するのかという疑問も存在する。

4. 異方性温度因子の計算

温度因子の格子力学計算では Brillouin zone (BZ) 全域にわたる各波数ベクトルについての和を取る。この集和は結晶中の単位胞の数だけ必要であり、現実的ではなく何らかの便法が必要である。例えばデバイモデルは大幅な近似によって、この膨大な集和を避け、同一原子からなる立方結晶中の原子の等方性 $\langle u^2 \rangle$ の計算を可能としている。これに対して集和に基づく方法はNaCl等の比較的簡単な立方構造中の原子の等方性熱振動¹⁵⁻¹⁸⁾から始まって1970年代中ごろから80年代にかけては剛体的ではない分子中の原子の調和モデルによる異方性温度因子の計算¹⁹⁻²¹⁾へと進んできた。

$u(\kappa)$ を原子 κ の平衡位置からの変位を表す列ベクトルとすると調和振動している原子の振動は平均二乗変位行列、 $B(\kappa) = \langle u(\kappa)u(\kappa)^T \rangle$ 、によっ

第3図 石英の酸素原子熱振動楕円体の主軸1, 2, 3方向における $\langle u^2 \rangle$ 値の温度依存⁸⁾

て表される。単純単位胞中に n ヶの原子を含む結晶中の原子についての行列 $B(\kappa)$ は次のように示される²²⁾：

$$B(\kappa) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{N}{q} \frac{k_B T}{Nm(\kappa)} \left\{ D^{-1}(\kappa\kappa|\mathbf{q}) + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar}{k_B T} \right)^2 \mathbf{I} - \frac{2}{720} \left(\frac{\hbar}{k_B T} \right)^4 D(\kappa\kappa|\mathbf{q}) + \dots \right\}$$

ここで $D(\kappa\kappa|\mathbf{q})$ と $D^{-1}(\kappa\kappa|\mathbf{q})$ は波数ベクトル $\mathbf{q}$ における $3n \times 3n$ のダイナミカルマトリックス $D(\kappa\kappa'|\mathbf{q})$ とその逆行列 $D^{-1}(\kappa\kappa|\mathbf{q})$ の対角線上の κ 番目の 3×3 サブマトリックスである。 N は結晶中の単位胞の数、 $\mathbf{I}$ は単位行列、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数、 $\hbar$ はプランク定数/ 2π である。行列 D については多くの計算結果が報告されており、結局、短距離力モデル、即ちシリカ四面体内の原子間(Si-O, O-O)および隣あう四面体に属する原子間(Si..Si, O..O)の力を考慮するモデル²³⁾を使用することにした。まず873Kにおけるフォノンの分散関係の観測値^{23,24)}を用いて力定数を決定し、その力定数から求めた行列を用いて B を得るという過程をとった。'uneven sampling'法¹⁹⁾によって集和に要する時間の短縮をはかり、結局3686ヶの波数ベクトルについての集和を行った。 β 相ではM点 $[1/a, 0, 0]$ の低振動数音響モードの測定値¹³⁾が得られているのでそれも採用した。

ここで用いた力定数モデルによる振動数は室温において観測値と良い一致を示す事が知られていたが²⁵⁾、高温においても室温の力定数から変化させ

ることによって良い一致が得られる事が示された(第1表)。なお力定数の決定は四面体内のSi-O, O-O, 隣接する四面体間のO..OとSi..Siというようにグループ化して, 各々のグループの力定数は等しいとして, パラメタ化し, 偏微分 $\partial f / \partial p$ を

第1表 石英の基準振動の振動数 (THz)

		α -石英			β -石英		
		対称種	実験値	計算値	対称種	実験値	計算値
			室温	298K 838K		873K 869K	
Γ [000]	Γ_1		6.21	6.20 3.89	$\Gamma_3(B_1)$	...	0.91
			10.68	10.42 10.28	$\Gamma_3(B_1)$	...	10.34
			13.92	13.88 13.37	$\Gamma_1(A_1)$	13.92	13.77
			32.55	33.13 33.61	$\Gamma_3(B_1)$	...	33.27
		Γ_{2T}	...	0.0 0.0	$\Gamma_2(A_2)$	...	0.0
			10.92	10.57 11.18	$\Gamma_4(B_2)$	...	11.96
			14.85	14.59 13.95	$\Gamma_2(A_2)$	13.10	13.45
			23.34	23.24 22.95	$\Gamma_4(B_2)$	...	21.19
			32.40	32.96 33.27	$\Gamma_2(A_2)$	31.93	32.39
		Γ_{3T}	...	0.0 0.0	$\Gamma_5(E_1)$	...	0.0
			3.84	3.98 3.39	$\Gamma_5(E_1)$	2.94	2.61
			7.95	7.50 7.44	$\Gamma_6(E_2)$	7.29	7.49
			11.82	11.01 11.15	$\Gamma_6(E_2)$	12.00	10.97
			13.50	13.55 13.13	$\Gamma_5(E_1)$	12.65	12.64
			20.91	20.51 19.82	$\Gamma_6(E_2)$	20.40	18.93
			23.85	22.55 22.16	$\Gamma_5(E_1)$	23.44	21.94
			32.16	32.73 33.24	$\Gamma_5(E_1)$	31.80	32.39
			34.86	32.94 33.36	$\Gamma_6(E_2)$	34.65	32.63
M [1/a, 0 0]	M_2 M_2		2.1			859K 869K	
			3.6			0.83 0.64 1.74 2.21	

873Kと859Kの実験値は各々文献24)と13)によった。

室温の実験値は文献23)によった。

求めることによって行った(f は基準振動数, p はパラメタ)。第2表の869Kの値はこうして得られたものである。この時のパラメタを用いて計算した $\langle u^2 \rangle$ をTE主軸方向について室温における値と共に第3表に示す。角度, 大きさともに良く一致しているものと思われる。その他の温度においては分散曲線の測定値は殆ど与えられていない。従って, 構造解析の $\langle u^2 \rangle$ のみを用いて力定数の決定を試みた。四面体内の力は温度によらずほぼ一定であるが, 既に述べたように β 相では温度による座標変化は殆ど全く存在しないので, $\langle u^2 \rangle$ の温度依存を説明するためには力定数を変化させる必要があった。すなわち高温側から転移点に近づくに伴い, Si..Siの力定数は大きく, しかしO..Oのそれは小さくしなければならなかった(第2表)。後者の効果は Γ -Mの光学ソフトモードだけではなく, Γ -M, Γ -Aにおける温度依存の著しい最低振動数音響モードの振動数低下をももたらす事になっている。

5. まとめ

石英中の原子の異方性熱振動を単純な短距離力モデルによる計算によって再現することができた。このことは条件が良ければ回折データから得られる温度因子を力定数決定に利用できる可能性や分散曲線の測定値が限定されている場合などにおいて, それを補佐する目的で利用される可能性が有るという事を示している。

秩序構造モデルから得られる温度因子の計算値と実験値はともに良く一致し, 互いに矛盾することはない。即ち秩序構造に基づく構造解析で得られた β 相の大きな調和近似異方性温度因子は分散

第2表 隣接シリカ四面体に属する原子間力定数L (N/m)

原子対	298K	498K	697K	813K	838K	869K	891K	920K	972K	1126K
L(Si-Si)	80.5	60.0	42.0	42.0	45.0	60.0	51.0	51.0	49.0	35.0
L(O..O) I	3.0	3.0	2.7	1.9	1.0	0.14	0.19	0.23	0.29	0.43
L(O..O) II	0.6	0.6	0.4	0.3	0.3	-	-	-	-	-
L(O..O) III	2.9	2.9	2.7	1.9	1.0	-	-	-	-	-
L(O..O) IV	0.0	0.0	0.4	0.3	0.3	-	-	-	-	-

四面体内原子間力定数は各々室温の値²³⁾に保たれた: L(Si-O)=408.2, T(Si-O)=37.4, L(O-O)=51.7, T(O-O)=-9.355(N/m). L, Tは各々原子間を結ぶ線分或いはそれに直交する方向の力定数。

第3表 熱振動楕円体主軸方向と $\langle u^2 \rangle$ の計算値と実験値 (括弧内)

	原子	軸	$\langle u^2 \rangle$ (Å ²)	角度 (°)		
				X ₁	X ₂	X ₃
298K	Si	1	0.00722 (0.00816)	0 (0)	90 (90)	90 (90)
		2	0.00574 (0.00577)	90 (90)	98 (104)	8 (14)
		3	0.00499 (0.00696)	90 (90)	8 (14)	82 (75)
	O	1	0.01788 (0.01894)	59 (58)	49 (49)	123 (122)
		2	0.01099 (0.01229)	39 (40)	95 (95)	51 (51)
		3	0.00579 (0.00658)	112 (112)	42 (42)	56 (56)
869K	Si	1	0.02947 (0.02848)	0 (0)	90 (90)	90 (90)
		2	0.02330 (0.02092)	90 (90)	0 (0)	90 (90)
		3	0.02114 (0.02019)	90 (90)	90 (90)	0 (0)
	O	1	0.09300 (0.09278)	70 (70)	127 (127)	44 (44)
		2	0.05026 (0.05051)	30 (30)	60 (60)	90 (90)
		3	0.02225 (0.02064)	111 (111)	51 (51)	46 (46)

X₁とX₃は結晶軸 a と c に平行。

曲線の測定値と比較して、大きさと熱振動楕円体主軸の方向においてほぼ正確に対応しており、無秩序モデルを採用しなければならない理由は、この研究によっても生じていない。本研究においては調和近似の構造解析で得られた異方性温度因子を振動数の観測値に基づいて、調和近似の格子力学計算によって再現する試みがなされた。調和近似の範囲内で互いに矛盾しない結果が得られたということであるが、得られた力定数の意味するところについては慎重な議論が必要である。しかし本研究で行っているような温度依存性に根拠を置く研究においてはβ相における負の熱膨張、ソフトモードの起源、h k 0 面に見られる非弾性散漫散乱等について、有効な議論を行うことが可能である²⁵⁾。この研究を通じて、格子力学やその他の計算を主体とする方法と併用することにより、結晶構造解析から得られる熱振動パラメータは結晶のダイナミックスの研究において、より重要な役割を担うことが出来る、という印象を持った。本研究における計算はG. Ecklod博士 (Jülich, ドイツ) のUNISOFTを基に行った。全ての計算はワークステーションMips magnum3000で行った。この研究は文部省科学研究費一般研究#02452070による。

文 献

- 1) G.Dolino: Phase Trans. **21**(1990)59.
- 2) G.Dolino, J.P.Bachheimer, C.M.E.Zeyen: Sol. St. Commun. **45**(1983)295.
- 3) K.Gouhara, Y.H.Li and N.Kato: J. Phys. Soc. Japan **52**(1984)3821.
- 4) R.A.Young: Report 2569, Air Force Office Sci. Res., Washington 25, D.C.1962.
- 5) R.A.Young and B.Post: Acta Crystallogr. **15**(1962) 337.
- 6) W.H.Zachariasen and H.A.Plettinger: Acta Crystallogr. **18**(1965)710.
- 7) N.Yamamoto, K.Tsuda and K.Yagi: J. Phys. Soc. Japan **57**(1981)1352.
- 8) K.Kihara: Eur. J.Mineral. **2**(1990)63.
- 9) G.Tendeloo, J.Landuyt and S.Amelinckx: phy stat sol (a) **33**(1976)723.
- 10) P.J.Heaney and D.R.Veblen: Amer. Mineral. **76** (1991)1018.
- 11) A.F.Wright and S.Lehmann: J.Sol. St. Chem. **36** (1981)371.
- 12) F.Liebau and H.Böhm: Acta Crystallogr. **A38**(1982)252.
- 13) H.Boysen, B.Dorner, F.Frey and H.Grimm: J. Phys. C Solid St Phys. **13**(1980)6127.
- 14) R.J.Ackermann and C.A.Sorrell: Appl. Crystallogy. **7**(1974)461.
- 15) W.J.L.Buyers and T.Smith: J. Phys. Chem. Sol. **25**

- (1964)483.
- 16) W.J.L.Buyers and T.Smith: J. Phys. Chem. Sol. **29** (1968)1051.
- 17) J.S.Reid and T.Smith: J. Phys. Chem. Sol. **31** (1970)2689.
- 18) P.P.M.Groenewegen and C.Huiszoon: Acta Crystallogr. **A28**(1972)164.
- 19) G.Filippini, C.M.Gramaccioli, M.Simonetta and G. B.Suffritti: Acta Crystallogr. **A32**(1976)259.
- 20) C.M.Gramaccioli and G.Filippini: Acta Crystallogr. **A39**(1983)784.
- 21) C.M.Gramaccioli and G.Filippini: Acta Crystallogr. **A41**(1985)356.
- 22) B.T.M.Willis and A.W.Pryor: *Thermal vibrations in crystallography*. Cambridge University Press (1975).
- 23) T.H.K.Barron, C.C.Huang and A.Pasternak: J. Phys. C Solid St. Phys. **9**(1976)3925.
- 24) K.Iishi: Amer. Mineral. **63**(1978)1190.
- 25) K.Kihara: To be submitted.