

修士論文 (1981 年度)

層状物質 CoCl_2 の格子振動 — ラマンスペクトルによる解析 —

くろりんの音もとけいづるあつさかな

お茶水大・理 吉 田 美穂子

目 次

はじめに	432
第 I 章 CoCl_2 構造	433
第 II 章 CoCl_2 フォノンモードと分散曲線	435
1. 線型鎖状モデル	437
2. 殻モデルと中性子散乱	438
3. A_{1g} モードと E_g モード	441
4. メスバウアー測定による CdCl_2 型層状物質の格子振動の異方性	443
第 III 章 ラマン効果とそのスペクトル	445
1. ラマンスペクトル密度	446
2. ラマンスペクトルの温度依存性	449
(1) 振動数シフトの変化と半値幅の変化	449
(2) CdCl_2 型構造と面心立方格子	453
(3) ボーズ因子によるスペクトル強度の変化	456
3. さらにラマンスペクトル強度の変化について	456
(1) 一次元単原子結晶のフォノン密度	457
(2) ラマンスペクトル強度のコヒーレントな長さに対する依存性	458
第 IV 章 実験装置	462
(1) 光 源	463
(2) 分光器	463

(3) 検出器	463
(4) 計数装置	464
(5) クライオスタット・フォーネス	464
第Ⅴ章 試料及び測定方法	464
第Ⅵ章 実験結果と考察	466
1. 振動数と半値幅の変化	470
(1) 半値幅の変化	470
(2) 振動数の変化	473
2. スペクトル強度の温度変化	475
(1) c 軸方向伝播フォノンの変化	477
(2) c 面内伝播フォノンの変化	479
3. 後方散乱スペクトル	483
4. 融解・昇華	483
5. まとめ	484
第Ⅶ章 今後の展望	485
謝 辞	486
参考文献	486

はじめに

1963年 Hougénら¹⁾によって PrCl_3 内における Pr^{3+} イオンのエレクトロニックラマン散乱が測定されてから、次々と稀土類イオンの低いエレクトロニックレベルがラマン散乱によって測定された。^{2), 3), 4)} それ以後、遷移金属イオンのエレクトロニックラマン散乱が期待され⁵⁾、1971年に Christie と Lockwood によって、 CoCl_2 を含む CdCl_2 型結晶における Co^{2+} イオンの低いエレクトロニックレベルが測定された。^{6), 7), 8)} その際のバックグラウンドとして、 CdCl_2 型結晶の格子振動が詳しく調べられ、ラマン散乱及び赤外線吸収による測定が、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 MnCl_2 、 CoCl_2 で行なわれた。(Lockwood, 1973年)、この Lockwood によるラマン散乱測定は、第1図に示すような幾何学的配置による

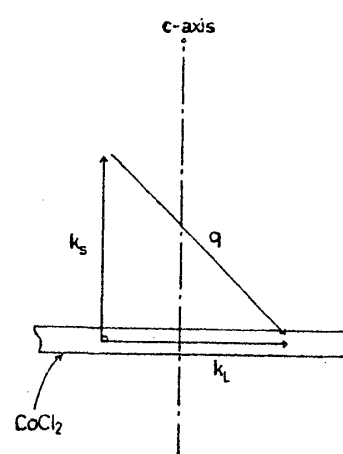


図1. Lockwood らの用いたラマン散乱測定の幾何学的配置

もので、測定されるフォノンの波数ベクトル $\mathbf{q}$ は c 軸と 45° をなす。つまり、これらの物質の、 c 軸方向に進むフォノンと c 面内方向に進むフォノンの違いは考慮されていないものであった。

その後も、 CdCl_2 、 CdBr_2 、 MnCl_2 内の Co^{2+} によるエレクトロニックラマン散乱¹⁰⁾、 FeCl_2 ¹¹⁾、及び FeBr_2 ¹²⁾ におけるエレクトロニックレベルとフォノンのカップリングによるラマン散乱、 NiCl_2 ¹³⁾、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2$ ¹⁴⁾ によるマグノン、及びマグノンとフォノンのカップリングによるラマン散乱等、 CdCl_2 型構造におけるラマン散乱の報告がある。それらの殆んどの測定は室温及び室温以下の測定であり、低温域から高温域への広い範囲にわたるフォノンスペクトルの振動数・半値幅・スペクトル強度の変化についての詳しい報告はない。さらにこれらの報告では、フォノンは他の目的のためのバックグラウンドとしての意味合が強く、 CdCl_2 型構造の特徴であるフォノンの強い異方性、つまり、波数ベクトルがそれぞれ c 軸方向であるフォノン、 c 面内にあるフォノンの dynamics の異方性に対する報告はひとつもない。

我々は、 CdCl_2 型構造のメスバウアー測定¹⁵⁾による平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の異方性、及びその温度変化をふまえて、この構造における格子振動の振動数・半値幅・スペクトル強度の広い温度範囲 (22 K ~ 573 K) にわたる変化を、 CoCl_2 のラマン散乱により詳しく調べた。実験は、波数ベクトルの方向を重視し、 CoCl_2 の c 軸方向に進むフォノンと c 面内に進むフォノンを区別できる配置で行なった。

これらの結果より、この物質には、その安定とされている固相においても、融解及び昇華への移行過程があること、又、その移行過程には、それぞれ原子間力によって特徴づけられる段階のあることがわかった。

これらのことを述べるために、まず CdCl_2 構造を第 I 章で、その構造における格子振動の dynamics を第 II 章で、さらに第 III 章ではラマン効果の一般論、特にそのスペクトルの温度依存性及び強度変化について論じたい。第 IV 章では実験装置について、第 V 章では、試料及び測定方法について、第 VI 章では実験結果と考察、第 VII 章では今後の展望について述べていきたい。

第 I 章 CoCl_2 の構造

CoCl_2 は CdCl_2 構造 (第 2 図 a)⁵⁾ をなす。¹⁶⁾ CdCl_2 構造は、空間群 $D_{3d}^5(\overline{R}3m)$ に属す三方晶系で、 CoCl_2 の単位胞は Co 原子 1 個、Cl 原子 2 個の 1 分子から成る。Cl イオンはほぼ面心立方構造をなし、その (111) 面にあたる Cl イオンの層に、Co イオンがサンドイッチ状にはさまれている。各 Co^{2+} イオンは 6 個の Cl^- イオンの形づくる八面体の中心に位置

し、この八面体は $[111]$ 方向に、すなわち三方晶系の c 軸方向に圧縮されている。Coイオンの半径とClイオンの半径との和は、隣り合った両者の中心間の距離にほぼ等しく、Coイオンは6個のClイオンのすきまにちょうどよくおさまっている。(第2図b)⁵⁾) CoCl₂の格子定数は $a = 3.553 \text{ \AA}$, $c = 17.359 \text{ \AA}$ ¹⁷⁾, $c/3a = 1.629$ である。

他のCdCl₂構造と同様に、Cl-Co-Clサンドイッチ状の層内のCo原子とCl原子は、イオン共有混合結合で強く結ばれているのに対し、層と層の間の結合力は弱く、結晶を層に沿って容易に劈開することができる。この層間の結合力が層内に比べて弱い事は、Pasternak¹⁸⁾の静的変位殻モデル (static-displaced-shell-model) による原子間力の定数の計算結果 (第1表), 及び, Anderson¹⁹⁾の線型鎖状モデル (linear-chain-model) による層間のバネ定数の計算結果 (第2表) からとも知ることができる。これらの表の詳しい説明はⅡ-1, Ⅱ-2で行なう。

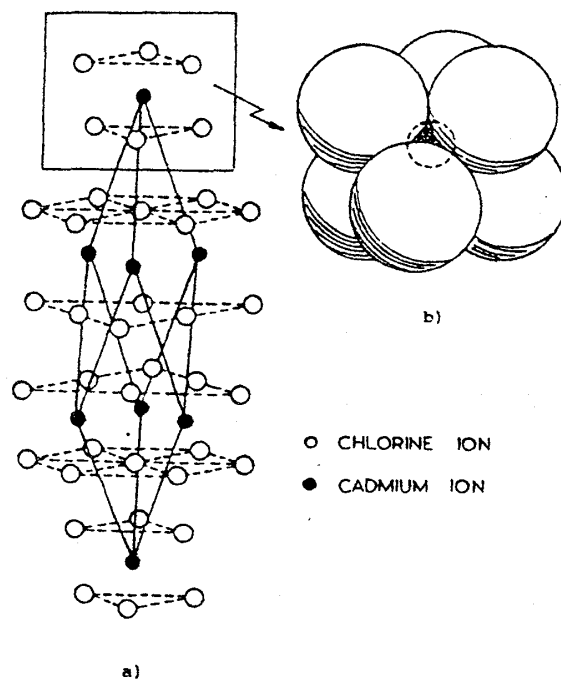


図2. CdCl₂型構造⁵⁾

この層間結合力の原因は一般に隣り合う層の陰イオン間に働く弱い van der Waals 力と考えられている。中島ら²⁰⁾はCdCl₂型と層状構造で類似しているCdI₂ (D_{3d}^3) において、音響フォノンに対する復元力には隣り合う層間の結合力が少くとも90%以上の寄与をしていると結論している。すなわち、層間結合力の大部分は近距離力であるといえる。

表1. 殻モデルにおける力の定数¹⁸⁾

Shell-shell force constants (units of $e^2/2v$)	value	
Nearest-neighbors Co-Cl	A_1	50.58
	B_1	-0.111
Next-nearest-neighbors Cl-Cl	A_2	26.54
	B_2	0.112
In-plane Cl-Cl	A_3	2.564
	B_3	-0.081
"Inter-sandwich" Cl-Cl	A_4	0.858
	B_4	0.128

表 2. 線型鎖状モデルにおける力の定数¹⁹⁾

Force constants	nm^{-1}	value
Intra-sandwich; Co-Cl; compressional	α_c	52.5 ± 2.2
Intra-sandwich; Cl-Cl; compressional	β_c	33.2 ± 1.2
Inter-sandwich; Cl-Cl; compressional	γ_c	5.86 ± 0.10
Intra-sandwich; Co-Cl; shear	α_s	34.2 ± 1.8
Intra-sandwich; Cl-Cl; shear	β_s	5.91 ± 0.93
Inter-sandwich; Cl-Cl; shear	γ_s	1.12 ± 0.05

第Ⅱ章 CoCl_2 のフォノンモードと分散曲線

フォノンの波長が無限大 ($q=0$) であると仮定すれば, フォノンの対称性を結晶の点群の表現を用いて区別することができる。²¹⁾ CoCl_2 は単位胞に 3 個の原子があるから, 結晶の基準振動モードは, 縮退しているモードも区別すると 9 個ある。それらを点群 D_{3d} の既約表現で表わすと⁹⁾, 次の 9 つのモードになる。

$$A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u \quad (1)$$

E モードは 2 重縮退している。添字の g, u は空間反転に対してそれぞれ偶であるか, 奇であるかを表わす。既約表現による基準振動モードの分解は factor group analysis²²⁾ によって行なうことができる。

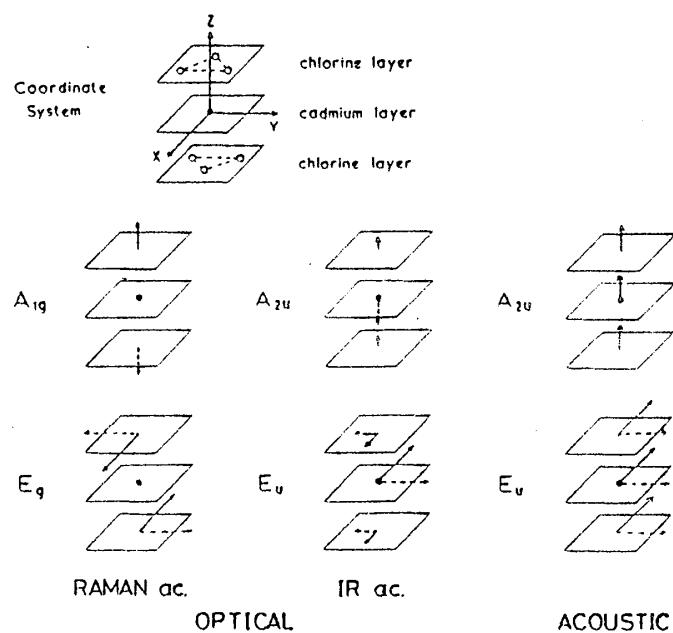
それぞれのモードが CoCl_2 の結晶のどのような型の基準振動モードに対するものかは, 射影演算子を用いた方法²³⁾ により, 求めることができる。Lockwood ら⁹⁾ による結果を第 3 表に示し, 各基準振動モードに対する結晶内での原子の振動のパターンを第 3 図⁵⁾ に示す。これらのモードのうち, $A_{2u} + E_u$ が音響型フォノンとなり, 残る $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ のうち A_{1g} モードと E_g モードがラマン活性, A_{2u} モードと E_u モードが赤外活性であることは, それぞれの選択則²¹⁾ から明らかである。

基準振動数 ω を決めるには, 具体的なモデルを想定し, 運動方程式を解かねばならない。

CdCl_2 型の結晶のモデルとして, (1) 線型鎖状モデル (linear-chain-model), (2) 静的変位殻モデル (static-displaced-shell-model) による報告がある。まず (1) について述べ, 次に (2) について述べよう。

表 3. CdCl_2 構造における基準座標⁹⁾

Representation of D_{3d}	Symmetry coordinate
A_{1g}	$Q_1 = z_1 - z_2$
A_{2u} (acoustic)	$Q_2 = z_1 + z_2 + z_3$
A_{2u} (optic)	$Q_3 = z_1 + z_2 - 2z_3$
E_g	$Q_4 = x_1 - x_2$ $Q_5 = -(y_1 - y_2)$
E_u (acoustic)	$Q_6 = x_1 + x_2 + x_3$ $Q_7 = -(y_1 + y_2 + y_3)$
E_u (optic)	$Q_8 = x_1 + x_2 - 2x_3$ $Q_9 = -(y_1 + y_2 - 2y_3)$

図 3. CdCl_2 型構造の基準振動モード⁵⁾

1. 線型鎖状モデル

線型鎖状モデルによる CdCl_2 型のフォノンの解析は Ghosh (1975 年)^{24), 25)} によって提唱され、特に CoCl_2 については、Anderson ら (1977 年)¹⁹⁾ の報告がある。ここでは Anderson らの計算結果を述べてみる。

結晶のゾーンセンターのフォノンは $q \sim 0$ ，すなわち波長は無限大とみなしてよいから，Cl 面，Co 面はそれぞれ剛体の板の様に一団となって運動している。よってゾーンセンター付近のフォノンの挙動を論ずるのに，Cl 面と Co 面をそれぞれ剛体の板とみなし，それらが第 4 図¹⁹⁾ のように互いにバネでつながれているとする線型鎖状モデルは最適である。このモデルによる運動方程式は $q = 0$ において解析的に解け，解は簡明である。

第 4 図中， n 番目の面の，面に垂直な方向への変位を z_n ，面に平行な方向への変位を x_n ，Co-Cl 間の距離を c' ，Co-Co 間の距離を c ，それぞれの面間の圧縮力に対するバネ定数を図に示すように α_c ， β_c ， r_c ，ずれ応力に対するバネ定数を α_s ， β_s ， r_s ，Co 原子の質量を M ，Cl 原子の質量を m とする。

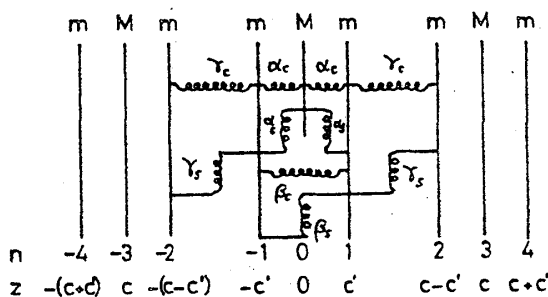


図 4. Anderson による線型鎖状モデルのバネ定数¹⁹⁾

z 方向の運動方程式は

$$\begin{cases} M\ddot{z}_0 = -\alpha_c(z_0 - z_{-1}) - \alpha_c(z_0 - z_1) \\ m\ddot{z}_1 = -\alpha_c(z_1 - z_0) - \beta_c(z_1 - z_{-1}) - r_c(z_1 - z_2) \\ m\ddot{z}_{-1} = -\alpha_c(z_{-1} - z_0) - \beta_c(z_{-1} - z_1) - r_c(z_{-1} - z_{-2}) \end{cases} \quad (2)$$

のようになる。解の形を

$$\begin{cases} z_0 = B \exp(i(\omega t - q \cdot 0)) \\ z_1 = A \exp(i(\omega t - q \cdot c')) \\ z_{-1} = C \exp(i(\omega t + q \cdot c')) \\ z_2 = C \exp(i[\omega t - q(c - c')]) \\ z_{-2} = A \exp(i[\omega t + q(c - c')]) \end{cases} \quad (3)$$

で与えると， $q = 0$ に対して 3 つの解が求まり，それぞれの固有振動数 ω を得る。ここで A ，

吉田美穂子

C は Cl の変位の振幅, B は Co の変位の振幅に相当する。

x 方向についても全く同様に解と ω が求まる。

以上6つの解の係数 A , B , C の値, その時の ω^2 の値, 又, それらが先に述べた既約表現のどのモードに相当するものか, 等を第4表にまとめる。これらの振動のパターンは射影演算子によって求めた結果と同様である。

表4. 線型鎖状モデルにおける $CoCl_2$ の各モードの振動と振幅¹⁹⁾

	ω^2 ($q=0$)	A, B, C		
z-direction				
A_{2u}	0	$A = B = C$	Acoustic	
A_{1g}	$\alpha_c + 2\beta_c + 2\gamma_c/m$	$B = 0, A = -C$	Optic	Raman ac.
A_{2u}	$\alpha_c (M + 2m)/Mm$	$B = -2Am/M, A = C$	Optic	I. R. ac.
x-direction				
E_u	0	$A = B = C$	Acoustic	
E_g	$\alpha_s + 2\beta_s + 2\gamma_s/m$	$B = 0, A = -C$	Optic	Raman ac.
E_u	$\alpha_s (M + 2m)/Mm$	$B = -2Am/M, A = C$	Optic	I. R. ac.

Anderson ら¹⁹⁾はブリルアンゾーンの境界である $q = \pi/c$ の ω も近似的に求め, ラマン散乱 (Lockwood, 1973年)⁹⁾, 及び中性子散乱 (Carrara, 1977年)²⁶⁾により得られた ω の値を用いて, 面間のバネ定数の値を求めている。その結果を第2表に示す。前にも述べたように, $Cl-Co-Cl$ 層内のバネ定数が, 層間のバネ定数よりも大きい値であることがわかり, $Cl-Co-Cl$ 層内の固さを示している。さらに, そらぞれの振動数が $Cl-Co-Cl$ 層内のバネ定数である α, β により殆んどきまってしまうことは, 注目すべき点である。

線型鎖状モデルは $CoCl_2$ の特徴的な c 軸方向の分散曲線を与えるが, 3次元ブリルアンゾーン全体のフォノンの挙動を把握するには, 次に述べる殻モデルに依らなければならない。

2. 殻モデルと中性子散乱

殻モデルによる分散曲線の算出は, 中性子散乱による分散曲線の測定技術の発達に伴って重要性を増し, 近年, 大型計算機の数値解析による解が得られるようになった。

殻モデルは, 1958年 Dick と Overhauser²⁷⁾が, 誘電率を算出するために導入したもので,

その後、ゲルマニウム (Cochran, 1954 年)²⁸⁾ NaI (Woods et al., 1960 年)²⁹⁾ の分散曲線を算出する際に用いられた。1962 年に Cowley³⁰⁾ がその方法を拡張し、殻モデルの運動方程式をたてたが、当時は解法は難しいとされていた。1973 年に Cran³¹⁾ らが Cowley の殻モデル運動方程式を MF_2 について解き、分散曲線を求めて以来、次々と分散曲線が求められはじめた。変位型殻モデルは Cran らにより³¹⁾ 提唱された。

CdCl_2 型及びこれに類似した CdI_2 型結晶においては、 FeCl_2 (A. Pasternak, 1976 年)³²⁾、 CoCl_2 (A. Pasternak, 1977 年)¹⁸⁾、 FeBr_2 (W. B. Yelon et al., 1980 年)³³⁾ 等の分散曲線が、それぞれ中性子散乱 (W. B. Yelon et al., 1974 年)³⁴⁾、(Carrara et al., 1976 年)²⁶⁾、(W. B. Yelon et al., 1980 年)³³⁾、ラマン散乱 (I. W. Johnstone et al., 1978 年)¹¹⁾、(Lockwood, 1973 年)⁹⁾、(I. W. Johnstone et al., 1978 年)¹²⁾ のデータに基づいて求められている。

又、1980 年に Benedek, Frey ら³⁵⁾ は、実験値によらずにイオン間力を与えることによって V, Mn, Fe, Co, Ni の塩化物及び臭化物の分散曲線を求め、それぞれ実験値とのよい一致を得ている。

中性子散乱による分散曲線のうち光学分枝の測定は近年まで技術的に難しく、音響分枝のみの測定であったが、1980 年に Escribe ら³⁶⁾ によって、 MnCl_2 の光学分枝が測定されている。

CoCl_2 における中性子散乱の結果²⁶⁾ を第 5 図、その結果に基づく分散曲線¹⁸⁾ を第 6 図に、フィッティングに用いた短距離殻-殻間の力の定数 (short range shell-shell force constants) を第 1 表に示す。力の定数 A , B の定義は、

$$A = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \quad (4)$$

$$B = \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (5)$$

である。ここで ϕ は原子間ポテンシャルを表わし、よって A は圧縮力 (compressional) の定数、 B はずれ応力 (shearing) の定数に相当することがわかる。第 1 表において、 A , B につけた添字の意味は第 7 図に示す。

第 6 図の分散曲線からわかることは、音響フォノン分枝 ω の値が、 c 軸方向と、それ以外の方向とで 3 倍も異なることである。これは明らかに層間の結合力が、その他の方向に比べて小さいことを物語っている。

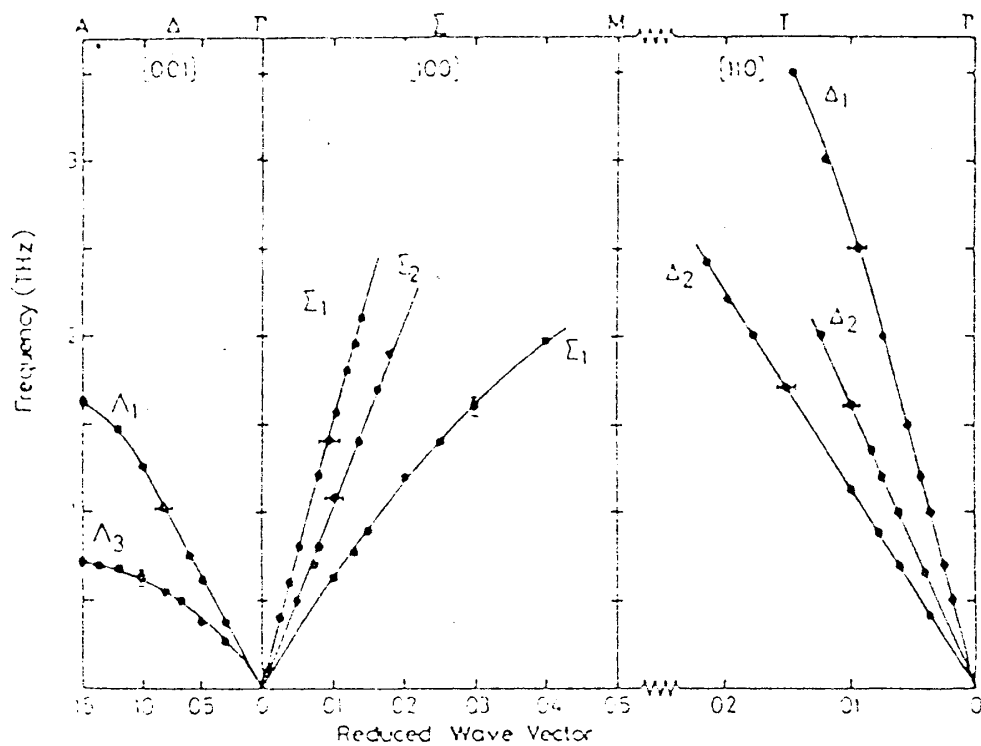


図5. CoCl_2 における中性子散乱結果²⁶⁾ (Carrara et al. 1977)

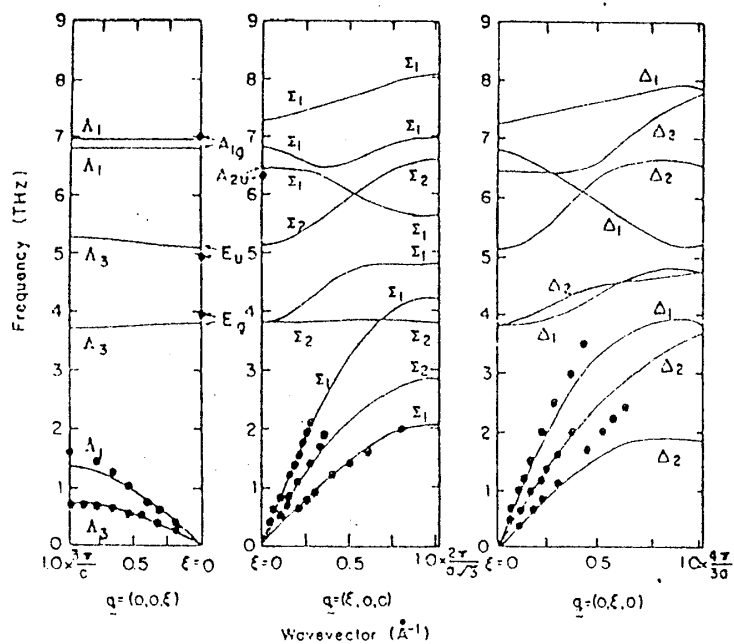


図6. 殻モデルによる CoCl_2 の分散曲線の計算結果¹⁸⁾ (Pasternak, 1978)

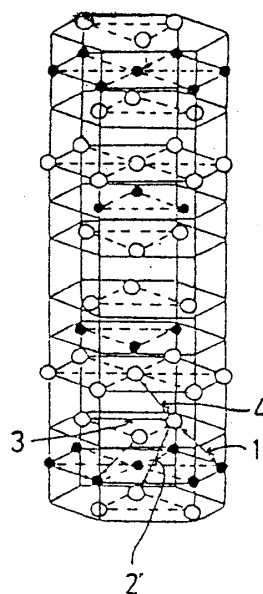


図7. 殻モデルにおける力の定数, 1は最近接Co-Cl間力, 2はCo原子をはさんでのCl-Cl間力, 3は c 面内のCl-Cl間力, 4はサンドイッチ状層間のCl-Cl間力を表わす。

3. A_{1g} モードと E_g モード

ここで CoCl_2 の 6 種類のモードのうち本研究で取りあげたラマン活性な A_{1g} モードと E_g モードについて述べよう。

A_{1g} モードと E_g モードは第 3 図からわかるように、 Cl-Co-Cl 層内ではそれぞれ圧縮型変形、すべり型変形の振動に相当する。 Cl^- イオン層間の結合力が弱い、この層状構造では、原子の平衡位置からの変位によるポテンシャルへの影響は、すべり型変形の方が小さい。従って E_g モードの振動数の方が低いと予想される⁹⁾。実際に、 CdCl_2 型構造をもつ MnCl_2 における偏光解消度の比較実験 (Lockwood, 1973 年)⁹⁾により、室温において、 E_g モードが、 $152 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 A_{1g} モードが $250 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ であることがわかった。第 8 図に、 MnCl_2 における A_{1g} モードと E_g モードの偏光解消度の違いを示す。Loudon²¹⁾ の解析により D_{3d} の A_{1g} モード、 E_g モードのラマンテルソンはそれぞれ、

$$A_{1g} ; \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$$

$$E_g ; \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{bmatrix}$$

であるから、 A_{1g} モードは (zz) の偏光スペクトルに、 E_g モードは (zy) の偏光スペクトルに強度が強くなるはずである。第 8 図では、 150 cm^{-1} 付近のモードは (zy) に、 250 cm^{-1} 付近のモードは (zz) にそれぞれ強度が強く現われ、 150 cm^{-1} 付近のモードが E_g モード、 250 cm^{-1} 付

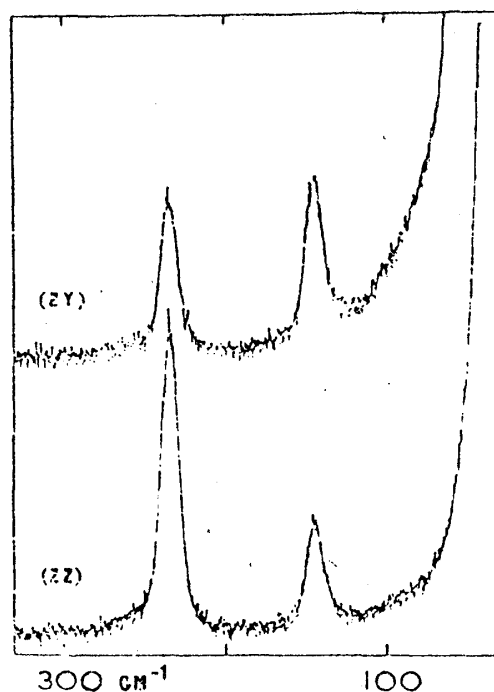


図 8. MnCl_2 におけるラマン散乱の偏光解消度比較実験のスペクトル⁹⁾ (Lockwood, 1973)

先にも述べたように、 A_{1g} モードは Cl-Co-Cl

層内において圧縮力による振動、 E_g モードはすべり型変形による振動に相当し、その挙動の差異は層状物質特有のものである。本論文においても、この 2 つのモードの差異が明らかにされる。

中島²⁰⁾は、層状物質 NbS_2 、 SnS_2 において、インターカレーションやポリタイプの違いによる影響を受けるモードは E 対称モードであり、 A 対称モードはあまり影響を受けないと報告している。第 9 図によると、 NbS_2 の E 対称モードがポリタイプの違い、及びインターカレー

吉田美穂子

ションによって影響を受けているのに対し、

A対称モードは殆んど影響を受けていないのがわかる。Keyes³⁷⁾によって導入された特性振動数 $\omega_0^2 = e^2 / \bar{m} r_0^3$ ($\bar{m}$ はここでは陰イオンの質量の2倍, r_0 はハロゲン-金属ボンドの長さ) を横軸にとり、縦軸に CdI_2 型、及び CdCl_2 型層状物質の A_{1g} モード及び E_g モードの振動数の二乗をとってプロットすると第10図のようになる。 A_{1g} モードは直線上に並んでいるが、 E_g モードはばらつきが非常に大きく、 E_g モードの振動数が金属原子の

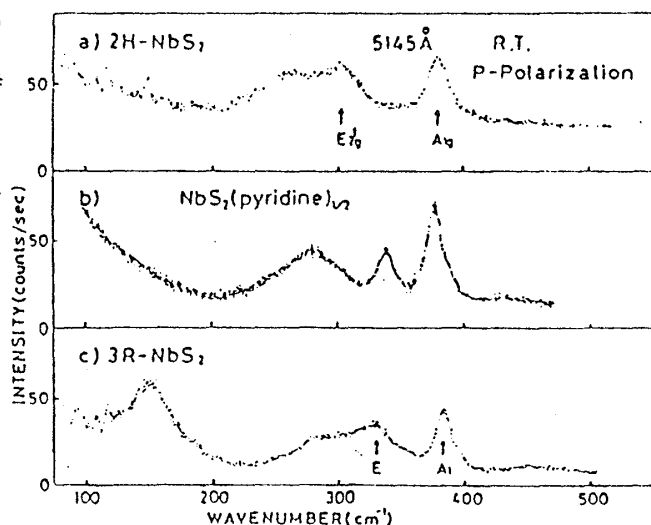


図9. インターカレーション・ポリタイプによって影響を受ける NbS_2 の E対称モード²⁰⁾ (中島, 1981)

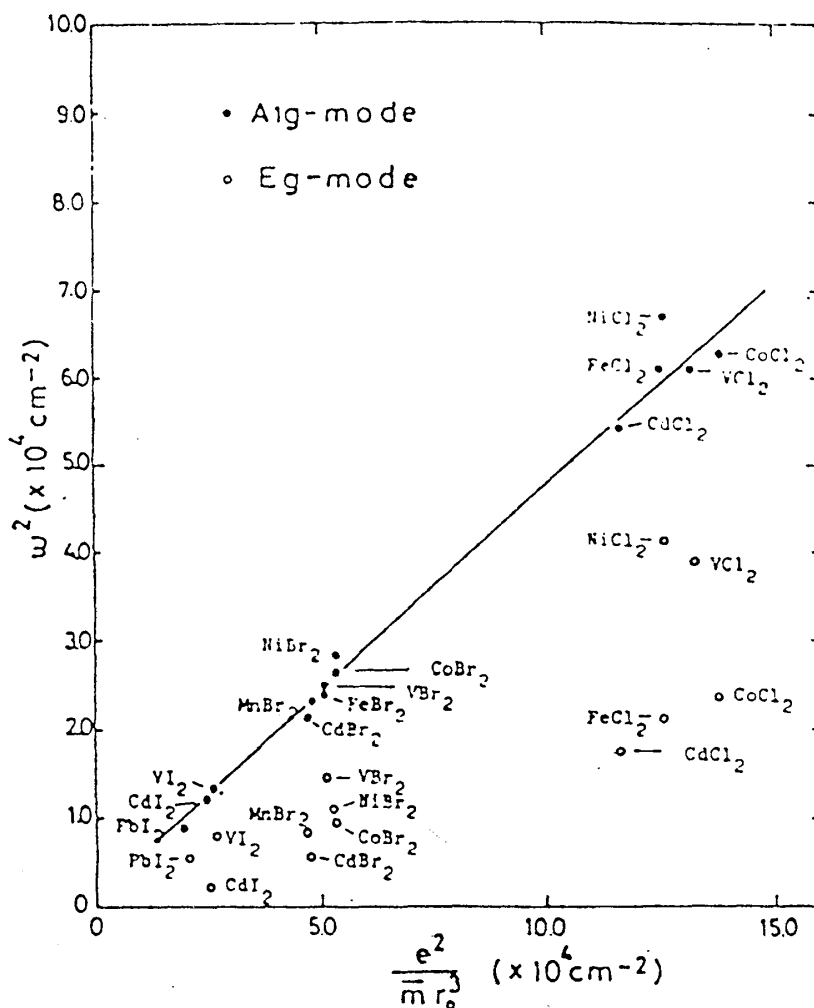


図10. 層状物質 CdCl_2 型及び CdI_2 型構造の特性振動数と実験値²⁰⁾ (中島, 1981)

種類に大きく依存していることがわかる。すなわち、 E_g モードは近距離力 だけでは決まらず遠距離力の寄与が比較的大きいと考えられる。²⁰⁾

4. メスバウアー測定による CdCl_2 型層状物質の格子振動の異方性

CdCl_2 型層状物質の格子振動を平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の異方性という別な立場から扱った報告もある (玉置ら, 1977 年)¹⁵⁾。この報告では CdCl_2 型層状物質の $\langle u^2 \rangle$ の異方性をメスバウアー効果の無反跳分率により求めている。 FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 の $\langle u^2 \rangle$ の c 軸に垂直方向の成分 $\langle u_{\perp}^2 \rangle$, 及び平行方向の成分 $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ の温度変化を第 11 図¹⁵⁾ に, CoCl_2 の各温度における値を第 5 表¹⁵⁾ に示す。それぞれの物質において, 室温までは $\langle u_{\perp}^2 \rangle$, $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ とともに増加し, その傾きは $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ の方が大きい。室温以上では $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ の増加が減っているのに対し, $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ はさらに増加している。すなわち平均二乗変位の異方性が室温以上で激しくなることがわかる。

メスバウアー効果の無反跳分率は, ブリルアンゾーン全体の分散曲線からの寄与である。 c 軸に対して垂直方向の変位 $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ は E 対象モードからの寄与, c 軸に平行方向の変位 $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ は A 対称モードからの寄与と考えることができ, 623 K における CoCl_2 では, A 対称モードの平均二乗変位が, E 対称モードの平均二乗変位に対して 6 倍近く, 変位の量に換算するとほぼ 2.5 倍近く大きいことがわかる。又, E 対称モードの $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ の増加が室温以上にきわめて少ないことは興味深い現象である。

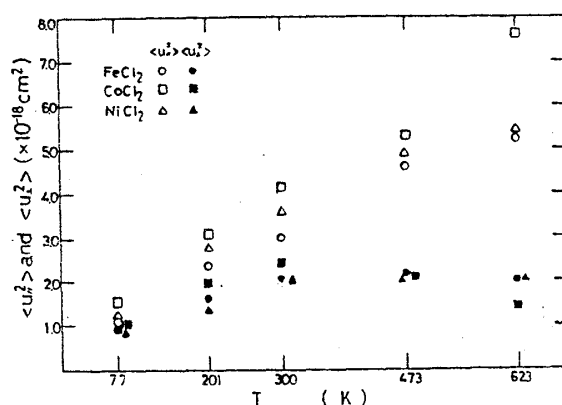


図 11. メスバウアー測定による CoCl_2 の平均二乗変位の温度変化, $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ は c 軸方向の変位, $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ は c 面内方向の変位を表わす。¹⁵⁾ (Tamaki et al. 1977)

表 5. CoCl_2 における平均二乗変位の温度変化, メスバウアー測定による値。
 $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ は c 軸方向の変位, $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ は c 面内方向の変位を示す。¹⁵⁾

Temp. (K)	77	201	R. T.	473	623
Sample					
	$\times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$\times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$\times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$\times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$\times 10^{-18} \text{ cm}^2$
CoCl_2 $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$	1.55 ± 0.23	3.11 ± 0.50	4.13 ± 0.41	5.30 ± 2.65	7.62 ± 4.57
(2% Fe^{57}) $\langle u_{\perp}^2 \rangle$	1.09 ± 0.16	1.97 ± 0.31	2.38 ± 0.24	2.09 ± 1.04	1.41 ± 0.85

第5表より、623 Kにおける CoCl_2 のA対称モードの変位の値は、0.174 Å ~ 0.35 Åである。
Clイオン面とCoイオン面の間の距離は約2.8 Åであるから面間距離に対して $1/8 \sim 1/4$ の大きさに各々のイオンが変位していることになる。

第Ⅲ章 ラマン効果とそのスペクトル

第Ⅱ章で述べたような性質をもつ CoCl_2 のフォノンについて、我々はラマン散乱を用いて研究を進めた。手段として用いたラマン散乱、及びそれから得られるラマンスペクトルについて述べよう。

ラマン効果は、1928年にインドのRaman, Krishnanらにより発見され、分子の振動スペクトルの分野で大きな役割を果たしてきた。その後、強力に優れた単色性と偏光特性をもったレーザーの発達とともに、固体物性の分野でもラマン分光は盛んに応用されるようになった。

固体のラマン効果は、入射光子が固体の励起によって非弾性に散乱される現象で、光学フォノンによる散乱、マグノンによる散乱、物質内の電子準位間の遷移に伴う散乱などがある。

光学フォノンによるラマン散乱(第12図)の前後では、エネルギーと運動量の保存が成り立つ。

$$\omega_L = \omega_S \pm \omega_R \quad (6)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S + \mathbf{q} \quad (7)$$

(6), (7)式において、添字のLは入射光、Sは散乱光を表わす。 ω_R , $\mathbf{q}$ はそれぞれ、散乱に関与するフォノンのエネルギー、運動量に相当する。(6)式において、 $-\omega_R$, $+\omega_R$ にあたるシフトをそれぞれストークス線、アンチストークス線と呼ぶ。

結晶の格子定数を d (~数 10^{-8} cm)とすると、ブリルアンゾーンの境界の値 π/d はおおよそ $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ となる。ラマン効果は可視領域でおこるから、入射光の波長をおおよそ $5000 \text{ \AA}$ とすると、波数 k は、ほぼ、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \sim 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

となる。よって、 90° 散乱(第13図)に関与するフォノンの波数ベクトル $\mathbf{q}$ の大きさ $|\mathbf{q}|$ は、おおよそ $\sqrt{2} \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ となり、ブリルアンゾーンの境界の値に比べて約1000分の1の大きさである。すなわち、このフォノンの波長は、格子定数に比

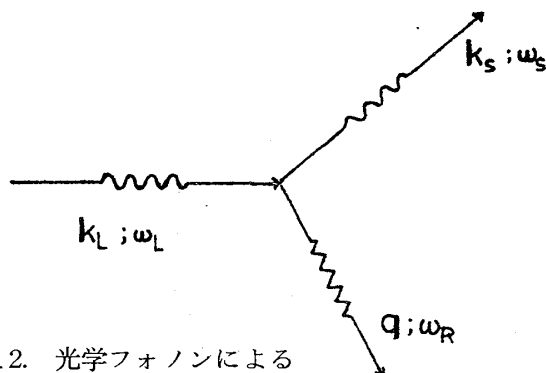


図12. 光学フォノンによる非弾性散乱

べて約 1000 倍大きいことになる。格子定数に比してこのように長い波長のフォノンには短距離力による分散の影響を受けず無限の波長をもつフォノンと基本的に変らない。従ってラマン散乱ではほぼ $q \sim 0$ のフォノンを測定していることになる。

k_L と k_S の組み合わせにより、その相対関係を $q \simeq k_L - k_S \simeq 0$ (前方散乱) から、 $q \simeq k_L + k_S \simeq 2k_L$ (後方散乱) まで変化することができるが、 $q \sim 0$ 付近では光学フォノンの振動数 ω_R は $|q|$ には殆んど依存せず、特定のモードのラマンシフト ω_R は観測方向によらないといてよい。

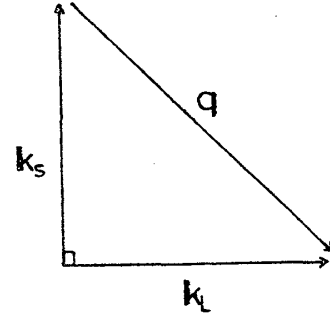


図 13. 90° 散乱

格子振動によるラマン散乱は、古典的には、電子分極率 α が、格子振動により変調されることから生ずるとして取り扱われる。励起光 (入射光) の電場を E , そのために生ずる分極を P とすると、

$$P = \alpha E \quad (9)$$

α をテンソルで表わすと、

$$P_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} E_\sigma \quad \rho \cdot \sigma = x \cdot y \cdot z \quad (10)$$

となる。 $\alpha_{\rho\sigma}$ は分極率テンソルで、2 階の対称テンソルである。結晶が一様ならば、どの成分がゼロでどの成分がゼロでないか、またどの成分とどの成分が等しいかは、結晶の点群が定まれば定まる。

フォノンが存在すると、それによって電子状態が変化し、分極率テンソルも変化する。結晶の j 番目の光学フォノンの基準振動モードを u_j として、 $\alpha_{\rho\sigma}$ を展開すると、

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^{(0)} + \sum_j \alpha_{\rho\sigma}^{(1)}(j) u_j + \sum_{j,l} \alpha_{\rho\sigma}^{(2)}(j,l) u_j u_l + \dots \quad (11)$$

$$\alpha_{\rho\sigma}^{(1)}(j) = \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_j}, \quad \alpha_{\rho\sigma}^{(2)}(j,l) = \frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_j \partial u_l} \quad (12)$$

となる。第 1 項は、フォノンが存在しないときの分極率テンソルで、レーリー散乱を与える。第 2 項は第 1 次ラマン散乱、第 3 項は第 2 次ラマン散乱を与える。 $\alpha_{\rho\sigma}^{(1)}(j)$, $\alpha_{\rho\sigma}^{(2)}(j,l)$ はそれぞれ 1 次、2 次のラマンテンソルである。ラマンテンソルをゼロにしない u_j で表わされ

るフォノンモードのみラマン散乱をひき起こし、ラマン活性であるという。

基準振動モード u_j が $\alpha_{\rho\sigma}^{(1)}(j)$ をゼロにするかしないか、すなわち u_j がラマン活性か否かだけを問う時は、 u_j の対称性のみを問題にすればよい。与えられた結晶において、ある基準振動モードの対称性が、ある分極率成分の対称性と全く同じ時、その基準振動モードによるラマン散乱がおこる。言い換えれば、その結晶の属する点群において、分極率の成分と基準振動モードが、同じ既約表現の基底となるとときに、その基準モードは、その分極率に変調を与える。振動数 ω_j の基本振動モードは ω_j の変調を分極率に与えることになる。その結果、結晶の分極 $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ は、入射光の振動数 ω_0 による変調と、格子振動の基準振動数 ω_j による変調との重ね合わせ $\omega_0 \pm \omega_j$ の変調を受け、 $\omega_0 \pm \omega_j$ に相当する光が散射される。これが格子振動（フォノン）によるラマン散乱である。32点群における各基準振動モードのラマンテンソルは Loudon²¹⁾によりまとめられている。

次に、フォノンによるラマン散乱によって得られるスペクトル密度を求めよう。

1. ラマンスペクトル密度

1次ラマン散乱光を放射する双極子モーメントの時刻 t における値は、分極率を展開した(11)式において1次ラマン散乱を与える第2項に、入射光の電場 $E_i \exp(i\omega_i t)$ を乗じたもの、

$$p(t) \propto \alpha^{(1)}(j) u_j(t) E_i \exp(i\omega_i t) \quad (13)$$

で与えられる。 $p(t)$ によるラマン散乱強度の ω 依存性 $J(\omega)$ は(13)式の自己相関関数のフーリエ変換

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \frac{dI_s}{d\omega} \\ &\propto [\alpha^{(1)}(j)]^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle u_j^*(t) E_i^* \exp(-i\omega_i t) \cdot u_j(t-\tau) E_i \exp[i\omega_i(t-\tau)] \rangle \\ &\quad \times e^{i(\omega_i - \omega)\tau} d\tau \\ &= [\alpha^{(1)}(j)]^2 \cdot |E_i|^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \langle u_j^*(t) \cdot u_j(t-\tau) \rangle e^{i(\omega_i - \omega)\tau} d\tau \quad (14) \end{aligned}$$

で与えられる。 $u_j(t)$ はラマン活性モードであるから

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle u_j^*(t) \cdot u_j(t-\tau) \rangle e^{i(\omega_L - \omega)\tau} d\tau \equiv \langle |W(\omega)|^2 \rangle \quad (15)$$

は格子分極のゆらぎの平均二乗変位のスペクトル密度に相当する。また、

$$|E_L|^2 \equiv I_L \quad (16)$$

は入射レーザー強度に相当する。よって $J(\omega)$ は

$$J(\omega) \propto [\alpha^{(1)}(j)]^2 \cdot I_L \cdot \langle |W(\omega)|^2 \rangle \quad (17)$$

となる。³⁸⁾

Nyquist の定理から、 $\langle |W(\omega)|^2 \rangle$ は

$$\langle |W(\omega)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] I_m(T) \quad (18)$$

で与えられる。³⁹⁾ $n(\omega)$ はボーズ因子

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (19)$$

である。 T は、 W を一般化された変位、 F を一般化された力⁴⁰⁾ としたとき、

$$T = \frac{W}{F} \quad (20)$$

で与えられる線型応答関数である。誘電体内は、 F は電場 E に、 W は電気分極 P に、 T は電気感受率 χ に相当し、誘電体によるラマンスペクトル密度は、

$$J(\omega) \propto [\alpha^{(1)}(j)]^2 \cdot I_L \cdot \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \cdot I_m(\chi) \quad (21)$$

となる。

簡単なモデルにて電気感受率 χ を求め、ラマンスペクトル密度 $J(\omega)$ の ω 依存性を論じてみよう。

粒子密度 N 、そのうち $f_0 N$ 個が固有振動数 ω_0 をもつ結晶格子を想定する。簡単のため、粒子相互の相互作用はないものとする、ある粒子の運動方程式は、

$$m\ddot{x} + m\Gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = -eE\exp(-i\omega t) \quad (22)$$

となる。⁴¹⁾ 第2項目は、速度に比例する摩擦抵抗の項、第3項は、線型復元力、右辺は電場から生ずる外力である。この方程式の解は、

$$x = \frac{-eE \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (23)$$

となる。この変位による分極 P は

$$P = f_0 N(-ex) = \frac{f_0 N e^2 E \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (24)$$

となる。電気感受率 χ は、 $P = \epsilon_0 \chi E$ より

$$\chi(\omega) = \frac{f_0 N e^2 / \epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (25)$$

実部 χ' と虚部 χ'' に分けると、

$$\chi'(\omega) = \frac{f_0 N e^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (26)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{f_0 N e^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (27)$$

となる。よって $J(\omega)$ は、

$$J(\omega) \propto [\alpha^{(1)}(j)]^2 \cdot I_l \cdot \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \cdot \frac{f_0 N e^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (28)$$

となる。

もし $\Gamma \ll \omega_0$ ならば χ'' は $\omega = \omega_0$ のごく近傍だけでゼロでない値をもち、 ω_0 からずれると急にゼロに近づく。(27), (28) 式において、 $\omega \approx \omega_0$ なる近似

$$\omega_0^2 - \omega^2 = (\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega) \quad (29)$$

をおこなうと、 χ'' は

$$\chi''(\omega) = \frac{f_0 N e^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2} \cdot \frac{\omega_0 \Gamma / 4}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (30)$$

$J(\omega)$ は

$$J(\omega) \propto [\alpha^{(1)}(j)]^2 I_l \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega)+1] \cdot \frac{f_0 Ne^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2} \cdot \frac{\omega_0 \Gamma/4}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (31)$$

となり、ピーク値 ω_0 ，半値幅 Γ のローレンツ分布になる。

いま、 N 個の粒子がいくつかの共鳴振動数をもっているものとする。共鳴振動数 ω_j ，ダンピングパラメーター Γ_j をもった粒子は $f_j N$ 個あるとすると， χ'' は

$$\chi'' = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2} \cdot \frac{\omega_j \Gamma_j/4}{(\omega_j - \omega)^2 + (\Gamma_j/2)^2} \quad (32)$$

$J(\omega)$ は

$$J(\omega) \propto I_l \cdot \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega)+1] \cdot \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_j [\alpha^{(1)}(j)]^2 \cdot \frac{f_j}{\omega_j^2} \cdot \frac{\omega_j \Gamma_j/4}{(\omega_j - \omega)^2 + (\Gamma_j/2)^2} \quad (33)$$

となり，それぞれのローレンツ分布の重ね合わせとなる。

この $J(\omega)$ の温度依存性を次に述べる。

2. ラマンスペクトルの温度依存性

フォノンによるラマンスペクトルの温度依存性は，フォノン自体のスペクトルの温度依存性によるものと，ラマン散乱機構の温度依存性によるものの2つに分けられる。前者はラマンスペクトルの振動数シフトと半値幅に，後者はスペクトル強度に影響を与える。まず前者について述べてみよう。

(1) 振動数シフトの変化と半値幅の変化

フォノンによるラマンスペクトルの形は (33) 式で与えられるが，温度 T におけるフォノンそのもののスペクトルを議論するため，ボーズ因子 $n(\omega)+1$ ，及びその他の因子 $I_l \cdot (\hbar/\pi) \cdot (Ne^2/\epsilon_0 m) \cdot (\pi/2)$ で規格化する。 j 番目の振動モードに固有のスペクトル強度を

$$[\alpha^{(1)}(j)]^2 \cdot \frac{f_j}{\omega_j} \equiv J_j \quad (34)$$

とすると，(33) 式は

$$J_N(\omega) \equiv \frac{2}{\pi} \sum_j J_j \frac{\Gamma/4}{(\omega_j - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (35)$$

となる。全スペクトル強度は

$$\int J_N(\omega) d\omega = \sum J_j \quad (36)$$

となり、 ω_j , Γ に関係なく、いつも一定である。すなわち ω_j , Γ_j が温度によっていくら変化しても、全スペクトル強度には変化がない。

温度による振動数の変化を $\Delta_j(T)$, 温度 T における半値幅を $\Gamma_j(T)$ とすると, $J_N(\omega, T)$ は

$$J_N(\omega, T) = \frac{2}{\pi} \sum_j J_j \frac{\Gamma_j(T)/4}{[\omega_j + \Delta_j(T) - \omega]^2 + [\Gamma_j(T)/2]^2} \quad (37)$$

となる。²¹⁾

振動数の変化 Δ_j は、3つの寄与の和として

$$\Delta_j(\mathbf{q}, \omega) = \Delta_j^{(0)}(\mathbf{q}) + \Delta_j^{(1)}(\mathbf{q}) + \Delta_j^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) \quad (38)$$

のように表わされる。⁴²⁾

第1項 $\Delta^{(0)}(\mathbf{q})$ は、結晶の膨張によるもので、結晶を一定体積に保てば生じないであろう。

これは、グリュナイゼンパラメーター

$$\gamma_j(\mathbf{q}) = - \frac{V}{\omega_j(\mathbf{q})} \cdot \frac{\partial \omega_j(\mathbf{q})}{\partial V} \quad (39)$$

及び圧縮率 k を用いて

$$\Delta_j^{(0)}(\mathbf{q}) = \frac{\partial \omega(\mathbf{q})}{\partial V} \Delta V = -\omega_j(\mathbf{q}) k \gamma_j^2 \frac{\bar{U}}{V} \quad (40)$$

と表わされる。ここで $\bar{U}$ は結晶のエネルギー

$$\bar{U} = \sum_{\mathbf{q}, j} \left[n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \quad (41)$$

である。

第2項 $\Delta^{(1)}(\mathbf{q})$ は4次の非調和項によるもので、一時的なフォノン同志の衝突 (instantaneous interaction) に相当する。これに対する一般式は、

$$\Delta_j^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{4N\omega_j(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{q}_1, j_1} \frac{n(\mathbf{q}_1, j_1) + \frac{1}{2}}{\omega_j(\mathbf{q}_1)} + \Phi_4(-\mathbf{q}j; \mathbf{q}j; \mathbf{q}_1j_1; -\mathbf{q}_1j_1) \quad (42)$$

となる。⁴³⁾ N は結晶中の原子数, $n(\mathbf{q}_1, j_1)$ は $\omega_j(\mathbf{q}_1)$ に対する占有数, Φ_4 は原子間ポテンシャルの 4 次微分を含む, モード $\mathbf{q}, j$ と $\mathbf{q}_1, j_1$ の振動数と波数ベクトルに依存する量である。

第 3 項の $\Delta_j^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$ は 3 次の非調和項によるもので, フォノンが波数ベクトルを保存しながら 2 つのモードに分解し, そしてそれらが再結合する過程に相当する。この過程は Γ_j にも関係し, それぞれの一般式は

$$\begin{aligned} \Delta_j^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\hbar}{16N\omega_j(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \sum_{j_1 j_2} \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \frac{|\Phi(-\mathbf{q}j; \mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2)|^2}{\omega_{j_1}(\mathbf{q}_1)\omega_{j_2}(\mathbf{q}_2)} \\ &\times \left\{ -\frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega + \omega_1 + \omega_2)_p} + \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega - \omega_1 - \omega_2)_p} - \frac{n_1 - n_2}{(\omega - \omega_1 + \omega_2)_p} + \frac{n_1 - n_2}{(\omega + \omega_1 - \omega_2)_p} \right\} \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_j(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\pi\hbar}{16N\omega_j(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \sum_{j_1 j_2} \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \frac{|\Phi(-\mathbf{q}j; \mathbf{q}_1j_1; \mathbf{q}_2j_2)|^2}{\omega_{j_1}(\mathbf{q}_1)\omega_{j_2}(\mathbf{q}_2)} \\ &\times \left\{ -(n_1 + n_2 + 1)\delta(\omega + \omega_1 + \omega_2) + (n_1 + n_2 + 1)\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) \right. \\ &\quad \left. - (n_1 - n_2)\delta(\omega - \omega_1 + \omega_2) + (n_1 - n_2)\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) \right\} \end{aligned} \quad (44)$$

となる。⁴³⁾ 式中 $\Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)$ はブラック条件

$$-\mathbf{q} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{K} \quad \mathbf{K}; \text{逆格子ベクトル} \quad (45)$$

n_1 は $\omega_{j_1}(\mathbf{q}_1)$ に対する占有数 $n_1(\mathbf{q}_1, j_1)$ の簡略, $\Delta_j^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$ の分母における $(\quad)_p$ は,

$$\frac{1}{(x)_p} \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = -i\pi\delta(x) \quad (46)$$

を表わす。

Maradudin⁴³⁾ は, 簡単なモデルについて, 上のように求めた Δ, Γ の形を導き出している。

吉田美穂子

基本単位胞に1個の原子をもつ“面心立方格子”を考え、原子間ポテンシャル $\phi(r)$ が最近接原子間だけに作用するものとする、力の定数は $\phi''(r_0)$ のみとなるので、Ⅲ-3-(1)に述べる方法と同様に基準モードの振動数 $\omega_j(\mathbf{q})$ を求めると

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \left[\frac{2\phi''(r_0)}{m} \right]^{1/2} \lambda_j(\mathbf{q}) \equiv \omega_L \cdot \lambda_j(\mathbf{q}) \quad (47)$$

となる。ここで r_0 は最近接原子間距離、 m は原子量の質量を表わす。 $\lambda_j(\mathbf{q})$ は $\omega_j(\mathbf{q})$ の $\mathbf{q}$ 依存性を表わし、例えば $\mathbf{q}$ を $[1 \ 0 \ 0]$ 方向にとり、格子定数を a とすると、横波 (T_1 , T_2), 縦波 (L) のモードに対してそれぞれ、

$$\lambda_{T_1}(\mathbf{q}) = \lambda_{T_2}(\mathbf{q}) = \sqrt{2} \sin(qa/2) \quad (48)$$

$$\lambda_L(\mathbf{q}) = 2 \sin(qa/2) \quad (49)$$

となる。このモデルにおいて、グリュナイゼン・パラメーターは(39)式の定義から

$$r_j = -\frac{r_0}{6} \cdot \frac{\phi'''(r_0)}{\phi''(r_0)} \quad (50)$$

で与えられ、原子間ポテンシャルの3次微分に関係することがわかる。さらに計算をすすめると、高温極限での結晶の膨張による振動数のずれは、

$$d_j^{(0)}(\mathbf{q}) = -\frac{k_B T}{8} \cdot \frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} \cdot \omega_L \lambda_j(\mathbf{q}) \quad (51)$$

で与えられる。同じモデルにおける $d_j^{(1)}(\mathbf{q})$, $d_j^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$ の高温極限での形は

$$d_j^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{8} \cdot \frac{\phi''''(r_0)}{\{\phi''(r_0)\}^2} \cdot \omega_L \lambda_j(\mathbf{q}) \quad (52)$$

$$d_j^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) \propto -k_B T \cdot \frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} \cdot \frac{\omega_L}{\lambda_j(\mathbf{q})} \quad (53)$$

となり、それぞれの絶対値が絶対温度 T , 共鳴振動数の最大値 ω_L に比例して増加することがわかる。また $\Gamma_j(\mathbf{q}, \omega)$ は

$$\Gamma_j(\mathbf{q}, \omega) \propto k_B T \frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} \cdot \omega_L \quad (54)$$

となり、これも T , ω_L に比例して増す。

Cowley⁴⁴⁾によって計算された NaI, 及び KBr における $\Delta^{(1)}$ の温度依存性を第 14 図に、また KBr における $\Delta^{(2)}$, Γ の温度依存性を第 15 図に示す。さらに NaI, KBr について計算されたこれらの値を第 6 表に示す。これによると $\Delta^{(1)}$, $\Delta^{(1)}$, $\Delta^{(2)}$ はほぼ同じ程度の大きさであることがわかる。 $\Delta^{(1)}$ は正の値をとるが、 $\Delta^{(0)}$ と $\Delta^{(2)}$ とに打ち消され、全体として負の値となっている。このことは他の結晶においても予想される。

(2) CdCl_2 型構造と面心立方格子

前節で述べた面心立方格子における議論を CdCl_2 型構造に応用するため、ここで再び CdCl_2 型構造の格子振動について考えてみよう。

CdCl_2 型構造 (第 2 図参照) では、Cd 原子を無視すると、Cl 原子はほぼ立方最密構造、すなわち“面心立方構造”をなしている。Cd 原子が Cl 原子の作る八面体位置にはいり込むことによっておこる c 軸方向のつぶれは約 2 % 程

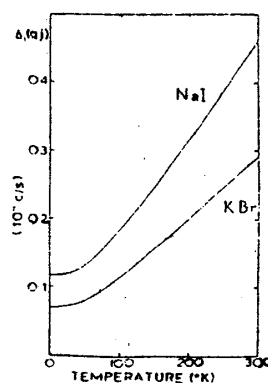


図 14. NaI, KBr における $\Delta^{(1)}$ の計算値の温度依存性⁴⁴⁾ (Cowley, 1963)

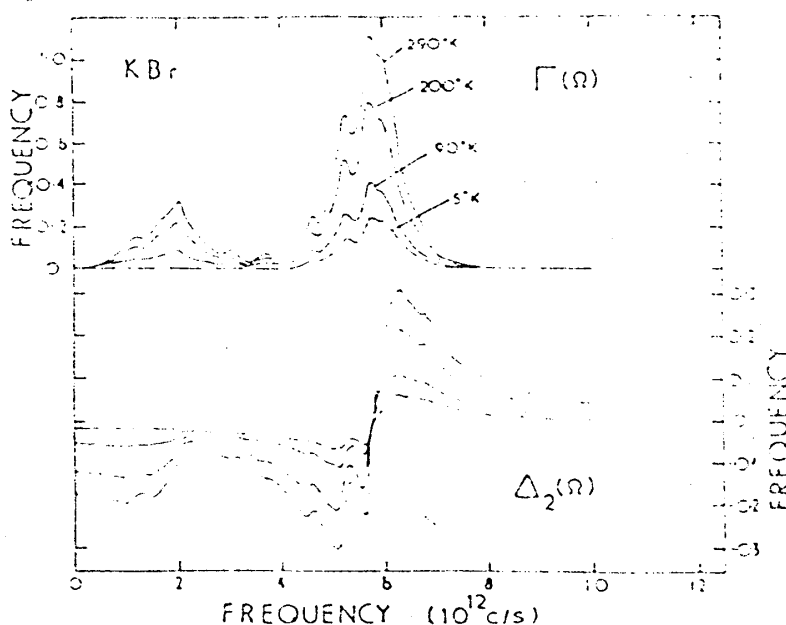


図 15 KBr における $\Delta^{(2)}$, Γ の計算値の温度依存性⁴⁴⁾ (Cowley, 1963)

表6. NaI, KBrにおける非調和項の寄与の計算結果⁴⁴⁾ 単位は 10^2 c/s

Temperature (K)	Anharmonic contribution			Fre- quency	Expt.	Damp- ing	Expt.
	Thermal expan- sion	4th order	3rd order				
Potassium bromide transverse							
5	-0.096	0.072	-0.059	3.647	—	0.008	—
90	-0.145	0.106	-0.095	3.60	3.60	0.022	—
200	-0.275	0.198	-0.176	3.48	3.51	0.037	—
290	-0.385	0.283	-0.236	3.39	3.42	0.045	0.085
400	-0.535	0.388	-0.286	3.31	3.34	0.064	—
Potassium bromide longitudinal							
5	-0.071	0.053	-0.013	5.06	5.10	0.065	R
90	-0.102	0.077	-0.061	5.00	5.00	0.095	R+0.03
200	-0.196	0.145	-0.185	4.85	4.88	0.110	R+0.07
290	-0.277	0.205	-0.261	4.75	—	0.130	
Sodium iodide transverse							
5	-0.128	0.115	-0.06	3.64	—	0.008	—
90	-0.186	0.167	-0.094	3.605	3.60	0.044	—
200	-0.286	0.314	-0.189	3.57	—	0.082	—
290	-0.378	0.442	-0.237	3.54	3.51	0.105	0.103
Sodium iodide longitudinal							
5	-0.094	0.081	-0.084	5.21	—	0.15	—
90	-0.130	0.118	-0.120	5.14	5.17	0.25	—
200	-0.187	0.220	—	—	—	—	—
290	-0.264	0.312	—	—	—	—	—

度である。CdCl₂型構造におけるラマン活性モードにおいては、第4表からわかるように、Cd原子は変位しない。従ってCl原子の変位のみを問題にすれば、これらE_gモード、A_{1g}モードはそれぞれ面心立方構造の[1 1 1]方向に進む音響フォノンの横波分枝、縦波分枝のゾーン境界のモードに相当する。言い換えると、Cd原子を無視したCdCl₂型構造の分散曲線は面心立方構造の[1 1 1]方向に進むフォノンの横波分枝、縦波分枝をブリルアンゾーンのまん中で折り返した曲線となる。(第16図参照)単位胞を2倍にとったためにブリルアンゾーンが半分になり、その分分枝が2倍になり、増えた分枝の数だけ光学分枝が現われたことになる。Cd原子の寄与

を無視し、Cl 原子間に等分的な原子間力が働いていると仮定すると、 $[1 \ 1 \ 1]$ 方向に進むフォノンの分散曲線は

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \left[\frac{2\phi''(r_0)}{m} \right]^{1/2} \lambda_j(\mathbf{q}) \equiv \omega_L \lambda_j(\mathbf{q}) \quad (47)$$

$$\lambda_{T_1}(\mathbf{q}) = \lambda_{T_2}(\mathbf{q}) = \sin\left(\frac{aq}{\sqrt{3}}\right) \quad (55)$$

$$\lambda_L(\mathbf{q}) = 2 \sin\left(\frac{aq}{\sqrt{3}}\right) \quad (56)$$

となる。ここで

$$\omega_L \equiv \left[\frac{2\phi''(r_0)}{m} \right]^{1/2} \quad (57)$$

は、横波 (T_1 , T_2) のゾーン境界の値と一致する。すなわち E_g モードの振動数を表わすことになる。但しここでも前節と同様原子間力は最近接原子間にのみ作用するものとする。

この結果によると原子間力に異方性がないと仮定した場合の縦波と横波のゾーン境界における振動数は 2 : 1 になる。すなわち CdCl_2 型構造において Cd 原子が Cl-Cl 面間にはさまれたことによっておこる原子間力への

寄与がないとすると、 A_{1g} モードと E_g モードの振動数の比は 2 : 1 になると予想される。この比からのずれは、Cl-Cl 面間にはさまれた Cd 原子の寄与によるもので、Cl 原子の c 軸方向への変位に参与するいわば圧縮力のポテンシャルの 2 次微分 $\phi''_{A_{1g}}(r_0)$ と、 c 軸に垂直な方向への変位に参与するずれ応力のポテンシャルの 2 次微分 $\phi''_{E_g}(r_0)$ とに違いが生じたことになる。すなわち ϕ'' に異方性が生じたことになる。

今までの議論における振動数は非調和項の寄与 $\Delta\omega$ がないものであるが、ここで室温における CoCl_2 の A_{1g} モード、 E_g モードの実験値を用いて、 ϕ'' の異方性を評価してみよう、Lockwood の報告⁹⁾によると、 A_{1g} モードの振動数は 252 cm^{-1} 、 E_g モードは 150 cm^{-1} で、その比は約 5 : 3 となる。 ϕ'' が全く等方的であると仮定したときに比べて A_{1g} モードの振動数が 20 % 程低いことがわかる。すなわち、このモデルにおいて $\phi'' > 0$ であるから

$$\phi''_{A_{1g}} < \phi''_{E_g} \quad (58)$$

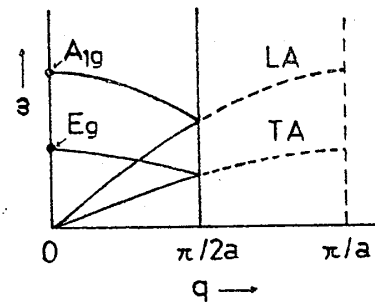


図 16. ブリルアンゾーンのまん中で折り返された音響分枝

であることがわかる。このことは c 軸方向の原子間結合力が、 ϕ'' を等方的と仮定したときに期待される値よりも小さいことを示唆する。

原子間ポテンシャルの3次微分、4次微分の異方性の評価は、(51), (52), (53), (54) 式において行なうことができる。 ϕ''' , ϕ'''' が等方的であれば $\Delta\omega/\omega_L \lambda_j(\mathbf{q})$, Γ/ω_L はどのモードにおいてもほとんど同じ値を示し、さらにその温度変化はほぼ同じ傾向を示すはずである。

CdCl₂型構造中、最も強い原子間力である Cd—Cl 間のイオン共有混合型結合力と、最も弱い Cl—Cl 間の van der Waals 力とを、全て Cl—Cl 間のポテンシャルに押し込んでしまったこのモデルには、一見かなり無理があるように思われるが、CdCl₂型構造は第2図 b) からわかるように、ほとんど面心立方格子と変わらず、Cd原子の変位のないモードを、面心立方格子の分散曲線で近似することは妥当な方法である。

(3) ボーズ因子によるスペクトル強度の変化

スペクトル強度の温度依存性は、ボーズ因子によるものが重要で、ストークス線のボーズ因子は $n(\omega) + 1$ 、アンチストークス線の因子は $n(\omega)$ となる。ここで $n(\omega)$ はボーズ分布

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (19)$$

を表わす。スペクトル強度への温度依存性がボーズ因子によるものだけであれば、Ⅲ-2-(1) で定義された規格化されたスペクトル密度 $J_N(\omega)$ にボーズ因子 $n(\omega) + 1$ をかけたもので十分にラマンスペクトルは説明されるはずである。

ストークス線のスペクトル強度の温度依存性は数多く調べられている。Stekhanov, Chisler らの⁴⁵⁾ SiO₂, CaCO₃, CaF₂ による測定, Bobovich, Tulub らの^{46), 47)} SiO₂, CaF₂, Al₂O₃ による測定等の報告がある。これらの報告では、理論値よりのはずれのあるものが多くそのずれは結晶によって、また同じ結晶においてもモードの違いによって異っている。さらに、このずれは温度上昇と共に増加していることが多い。理論値よりのはずれのいくつかの例を第17図に示す⁴⁵⁾。

これらの実験報告からわかることは、ラマン散乱機構そのものにも温度に依存する何らかの因子があるらしい、すなわちボーズ因子以外の原因によるスペクトル強度変化があるらしいということである。このボーズ因子以外の原因によるスペクトル強度の温度変化について、次に節を別に設けて、改めて論じてみたい。

3. さらにラマンスペクトル強度の変化について

前節のおわりに触れた、ボーズ因子以外の原因によるスペクトル強度の温度変化を考えて

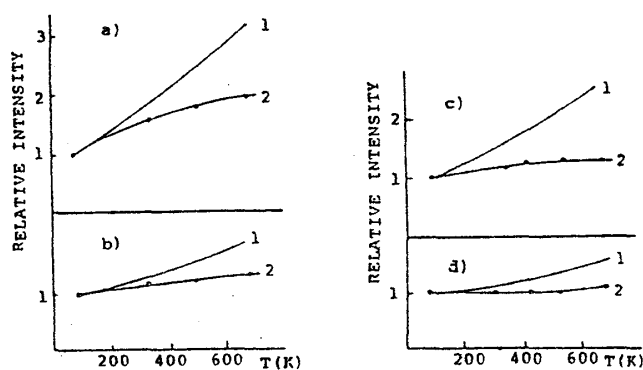


図 17. ラマンスペクトル強度の温度依存性。a)は CaCO_3 の 156 cm^{-1} 、b)は CaF_2 の 327 cm^{-1} 、c)は SiO_2 の 206 cm^{-1} 、d)は SiO_2 の 566 cm^{-1} の line を表わす。1 は理論値、2 は実験値を表わす。⁴⁵⁾ (Stekhanov ら, 1962)

みよう。結晶内における温度変化の寄与として、フォノンの位相の乱れが考えられる。ここでは、フォノンの位相の乱れがラマンスペクトル強度にいかなる変化をもたらすかを考えてみたい。まず、結晶内のフォノン密度から話をはじめることとする。

(1) 一次元単原子結晶のフォノン密度

結晶内のフォノン密度を考察するために、単原子格子の格子振動を考える。結晶内の弾性波の伝わる方向に対して、振動の変位の方向が完全に横方向である場合と、完全に縦方向である場合を考えよう。どちらの場合も原子面 s の変位を u_s とすると、その運動方程式は

$$m \ddot{u}_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (59)$$

となる。ここで m は原子の質量、総和の p はすべての正負の整数をとる。 C_p は原子面 s と原子面 p との間の力の定数で、 $U(R)$ を 2 原子間ポテンシャル、 R をその間隔、 R_0 を平衡時の R の値とすると、

$$C_p = \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R_0} \quad (60)$$

で与えられる。最近接原子面間にだけ相互作用があるとするとき進行波

$$u_s = u e^{i s q a} e^{-i \omega t} \quad (61)$$

に対して、分散関係

$$\omega = 2 \frac{C_1}{M} |\sin qa| \quad (62)$$

を得る。⁴⁸⁾ ω は波数 q に対して周期 $2\pi/a$ の周期関数となる。

結晶が無限に続く場合は境界条件が課されないため、ブリルアンゾーン内 $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ の任意の q が許される。

結晶が有限の場合、境界条件により許される q の値が決まってくる。 $N+1$ 個の原子が N 個のバネ (バネ定数 C) でつながれたモデル

(第18図 a)) を考える。両端は自由端とし、外部とのエネルギーのやりとりがないものとする。原子鎖のエネルギーは定在波

の形で保存され、 u_s は定在波となる。このとき $N+1$ 個の原子の一次元の自由度 $N+1$ 個から、物理的に意味のない $q=0$ の場合を除いた N 個の q の値が許される。ブリルアンゾーンの $(0, \pi/a]$ の領域において N

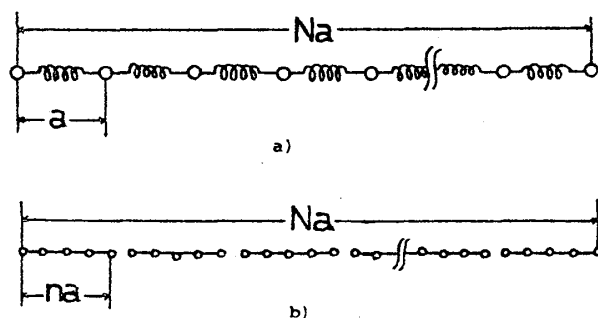


図 18.

個の状態が許されるわけであるから、このときのフォノン状態密度 $\mathcal{D}(q)$ は

$$\mathcal{D}(q) dq = \frac{Na}{\pi} dq \quad (63)$$

となる。この結果は2原子結晶の光学フォノン分枝においても同様である。

(63) 式の意味する所は、フォノンの状態密度が結晶の大きさに比例するということで、何ら特別な意味をもたないように思われる。例えば、ラマンスペクトルの強度が結晶中のレーザー光路の距離に比例することを意味する。これは自明な事柄である。

(2) ラマンスペクトル強度のコヒーレントな長さに対する依存性

(63) 式

$$\mathcal{D}(q) dq = \frac{Na}{\pi} dq \quad (63)$$

をもっと別の立場からとらえてみよう。

いま、何らかの理由で、先程の長さ Na の結晶鎖中のバネが数箇所切れ、長さ na の結晶鎖 m 個 ($N = mn$) に分かれたとする (第18図 b)) そうすると、全体の結晶の大きさは Na であるにもかかわらず許されるフォノンの数は n 個であり、このときのフォノンの状態密度は

$$\mathcal{D}(q) dq = \frac{na}{\pi} dq \quad (64)$$

となり、バネが切れる前の $1/m$ になる。すなわち、フォノンの状態密度は結晶のコヒーレントな長さに比例することになる。結晶鎖が m 個に分かれると状態密度は $1/m$ になるが、ブリルアンゾーンの個数が m 個になるので、全体としてのエネルギーは変わらない。

結晶鎖中のバネがさらに切れ、コヒーレントな長さが入射レーザー光の波長程度まで小さくなったときにはどうなるだろうか。入射レーザー光と相互作用し、波数ベクトル q のフォノンによるラマン散乱をおこすためには、結晶中に

$$q > q_{\min} = \frac{\pi}{na} \quad (65)$$

$$\therefore n > \frac{\pi}{aq} \quad (66)$$

であるような、あるコヒーレントな長さをもつフォノンのがなくてはならない。入射レーザー光の波長を $5000 \text{ \AA}$ とすると、 90° 散乱に参与するフォノンの q はおよそ $\sqrt{2} \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 、結晶の格子定数 a を約 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ とすると、

$$n > \frac{\pi}{5 \times 10^{-8} \times \sqrt{2} \times 10^5} \sim 5 \times 10^2 \quad (67)$$

となり、原子 500 個以上は位相がそろっていないと、この波長のレーザー光と相互作用するフォノンは存在せず、このフォノンによる散乱もおこらない。

すなわち、結晶中に振動数 ω で振動している原子が何個あろうと、それらが互いに独立に振動しているならば、フォノンは存在せず、フォノンによるラマン散乱も起こらないのである。

分散曲線は基本的には n には依存しないから、 n の変化による ω の変化はない。また、バネが切れることによる減衰項への寄与がないとすれば、コヒーレントな長さは、スペクトル強度のみに影響し、その幅、及び振動数には影響しないことになる。

ここで、バネの切れる確率 p と、状態密度 $\mathcal{D}(q)$ とを関連づけてみよう。バネの切れる確率が p であれば、 N 個のバネのうち切れているバネの数は Np 個である。よって長さ Na の原子鎖は $Np + 1$ 個の、長さ $l_1, l_2, l_3 \dots l_{Np+1}$ の原子鎖に分かれる。その平均の長さ $\bar{l}$ は

$$\bar{l} = \frac{\sum_{i=1}^{Np+1} l_i}{Np+1} = \frac{Na}{Np+1} \quad (68)$$

となり、そのときの状態密度は

$$\mathcal{D}(q) dq = \frac{Na}{Np+1} \cdot \frac{dq}{\pi} \quad (69)$$

となる。バネが全く切れていないとき、すなわち $p=0$ のときの状態密度は

$$\mathcal{D}_0(q) dq = \frac{Na}{\pi} dq \quad (63')$$

で与えられる。

スペクトル強度は状態密度に比例すると考えられるから、バネが全く切れていない時のスペクトル強度を 1.00 としたときの相対強度 I_r は

$$I_r = \frac{\mathcal{D}(q) dq}{\mathcal{D}_0(q) dq} = \frac{1}{Na} \cdot \frac{Na}{Np+1} = \frac{1}{Np+1} \quad (70)$$

となり、バネの切れる確率 p は

$$p = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{I_r} - 1 \right) \quad ; \quad 1 \geq I_r \geq \frac{1}{N+1} \quad (71)$$

で与えられる。

コヒーレントな長さがラマンスペクトル強度に影響していると思われる例は、アモルファスの結晶化過程にもみられる。^{49), 50)} アモルファス PbTiO_3 の結晶化の様子の電子顕微鏡写真⁴⁹⁾ を第 19 図 b) に、結晶化の順に示し、それぞれの状態のラマンスペクトル⁵⁰⁾ を第 19 図 a) に示す。第 19 図 a) のうち (S) で表わされるスペクトルは、アモルファス化する前のもとの結晶のスペクトルである。a) と b) を比較すると、ラマンスペクトル強度が結晶のコヒーレントな大きさに依存し、コヒーレントな大きさが増す程、スペクトル強度も増えることがうかがえる。

これと類似な現象は、非磁性イオン Cu^{2+} で希釈した、一次元磁性体 TMMC の中性子非弾性散乱スペクトルにも見られる。⁵¹⁾ TMMC において、スピン間相互作用の及ぶ距離 l は、 Cu^{2+} イオンで希釈すると短くなり、そこに生ずるスピン波の波長は l と同程度か、それよりも短い。経験的には、スピン波はその波数ベクトル q が

$$q \geq q_{\text{cr}} \sim 2 \frac{1}{l} \quad (72)$$

で生ずることがわかっている。⁵²⁾ 等しい l に対する散乱スペクトルの q 依存性を第 20 図に示す。 q が $q_{\text{cr}} \sim 0.045$ を通過するあたりでスペクトルが消滅しているのがわかる。

アモルファスの例では、散乱に関与するフォノンの波数ベクトル q が一定であるときに、そのスペクトル強度がコヒーレントな長さに関係することがわかる。TMMC の例はその逆で、スピン間相互作用の及ぶ距離、すなわちコヒーレントな長さが一定であるとき、そのスペクトル

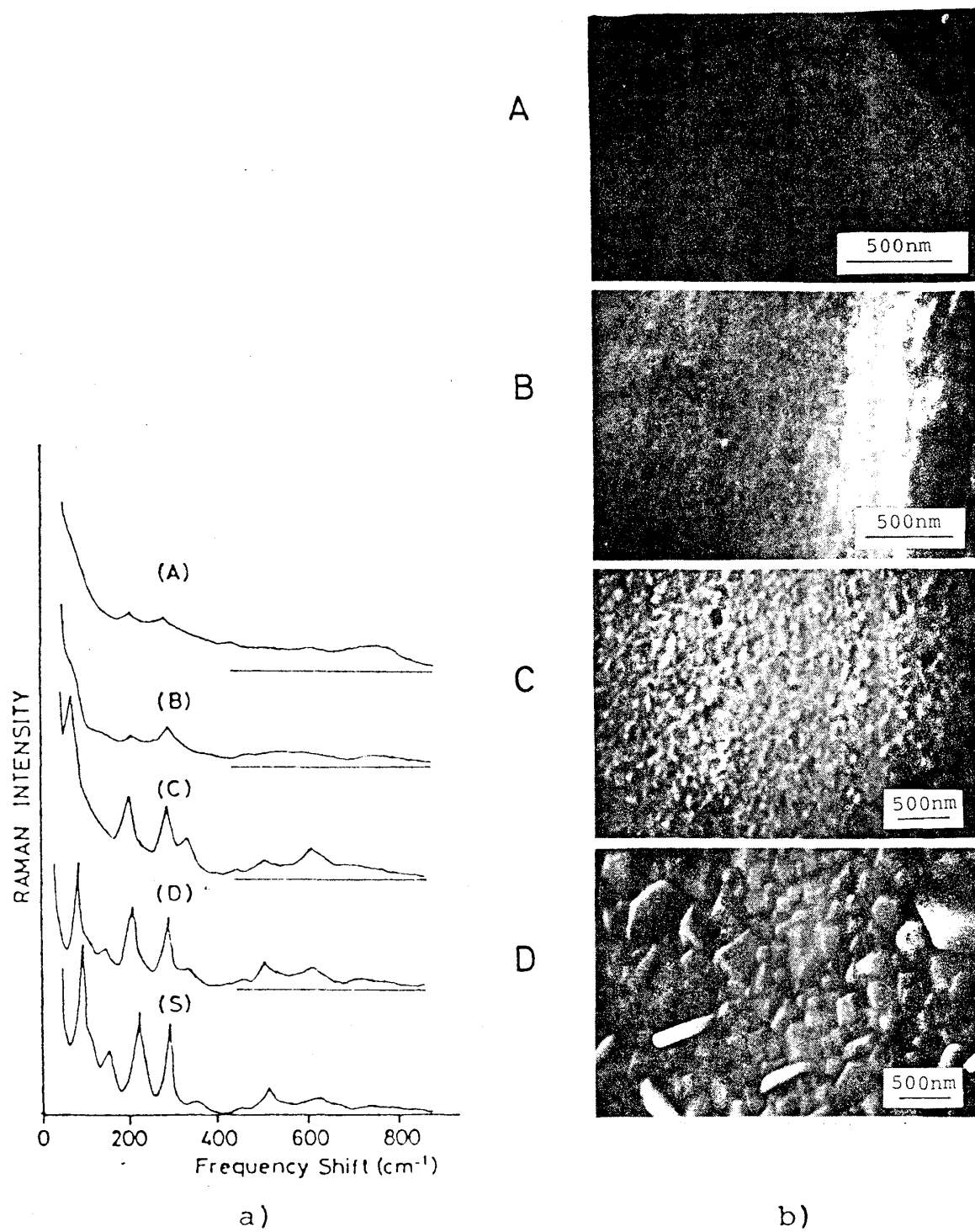


図 19 a) アモルファス PbTiO_3 結晶化過程(A)→(D) およびアモルファス化する前のもとの結晶(S)におけるラマンスペクトル⁵⁰⁾ (Takashige, 1981)
 b) アモルファス PbTiO_3 結晶化過程(A)→(D)の電子顕微鏡写真⁴⁹⁾ (Takashige, 1980)

ル強度が散乱に關与するマグノンの波数ベクトル q に依存することを示している。いずれにしても、散乱スペクトルの強度が散乱に關与する素励起の位相の乱れに依存していることは重要な事柄である。

ここで先程のスペクトル強度の温度依存性に立ち戻ってみよう。コヒーレントな長さが温度に依存するならば、スペクトル強度もそれに伴って温度に依存するはずである。コヒーレントな長さが温度に依存し、さらに温度上昇とともに減少するであろうという推測は、自然である。この解釈によれば、数々のストークス線の温度依存性の矛盾を解決することができるであろう。

第Ⅳ章 実験装置

ラマン散乱の実験装置は、(1) 光源、(2) 分光器、(3) 検出器、(4) 計数装置、(5) 試料を入れるクライオスタット、又はファーネス、及び(1)～(2)を結ぶレンズ系からなり、それらの関係は第21図に示されている。

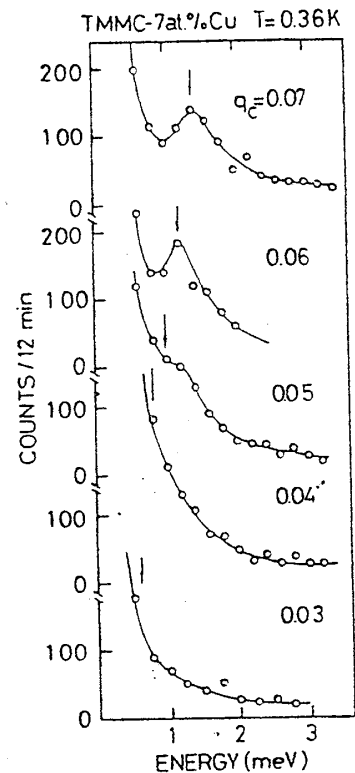


図20. Cu 稀釈系 TMMC におけるマグノンスペクトルの q 依存性⁵¹⁾
(Endoh ら, 1981)

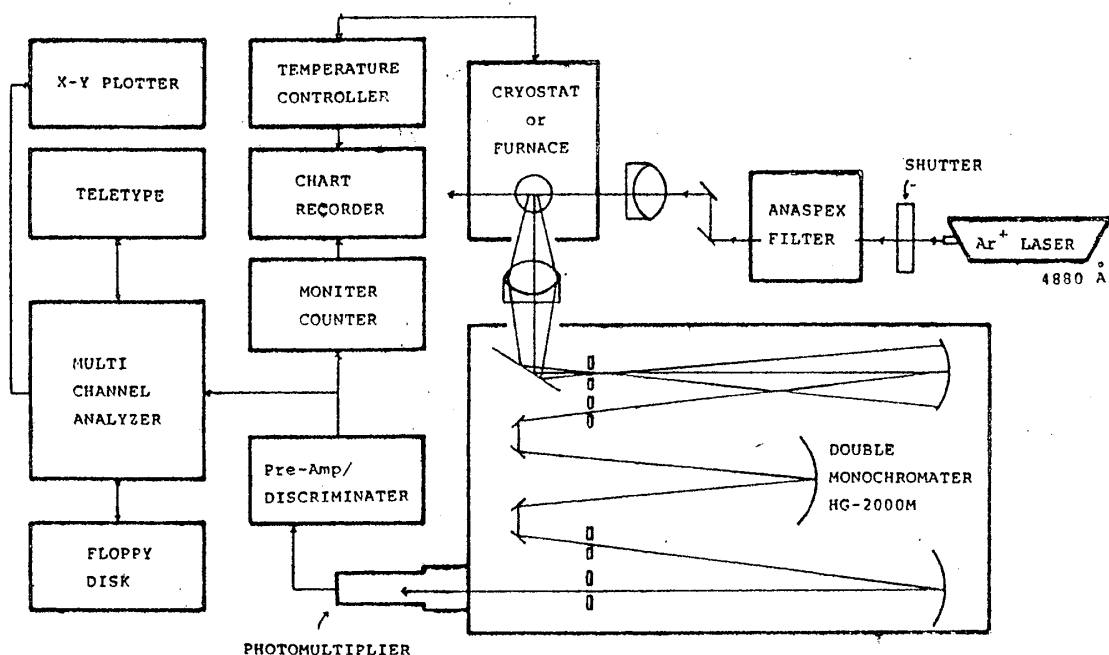


図21. ラマン散乱実験装置ダイヤグラム

(1) 光源

光源にはアルゴンイオンレーザーを用いた。ラマン散乱用の光源としては、1) 試料に対して透明であること、2) 出力及び発振波長が安定であり、かつ長寿命であること、3) 発振スペクトルの幅がせまいことが挙げられる。アルゴンイオンレーザーはこれらの条件を備えている。特に青色の CoCl_2 は、アルゴンイオンレーザーの $4880 \text{ \AA}$ 光に対してほとんど透明である。

使用したアルゴンイオンレーザーは NEC の GLG 3200 で、出力は単一横モード (TEM00) 約 1 W ($4880 \text{ \AA}$) ビームの直径は約 1.5 mm ϕ 、広がり角は約 0.6 mrad (全角) である。偏光は直線偏光 (Eベクトル垂直) である。

測定に用いたレーザー光の出力は室温以下の測定においては 300 mW 、室温以上の測定においては 200 mW とした。室温以上の測定後の試料にはレーザースポットの跡がわずかにみられた。室温以下では全くみられない。

レーザービームロから出たレーザー光は、プラズマ成分 (自然放出光) を減少させるため、 $4880 \text{ \AA}$ の光のみを通過させるフィルター (ANASPEX) を通し、照射レンズにより試料に集光した。

(2) 分光器

ラマン散乱用の分光器は明るく、分解能が良く、迷光が少ないことが望ましい。本研究で使用した分光器は Jovin Yvon のダブルモノクロメータ HG - 2000 M で、分光は stepping motor によって行なわれた。この分光器の焦点距離は 1 m 、明るさは $F=8$ である。凹面回折格子の有効面積は $110 \times 110 \text{ mm}^2$ で、本数は 2000 grooves/mm である。スリットは入口、中間 1、中間 2、出口とも幅 $0.0 \sim 8.000 \text{ mm}$ まで可変で、長さは 5 mm 、 10 mm 、 20 mm の 3 通りから選ぶことができる。分光可能な波数範囲は $22500 \text{ cm}^{-1} \sim 12000 \text{ cm}^{-1}$ (約 $4400 \text{ \AA} \sim 8300 \text{ \AA}$) で、自動及び手動走査が可能である。また、逆分散は $2.5 \text{ \AA/mm}$ である。この分光器は、凹面回折格子が 2 個、スリットが 4 個組み合わせられて、迷光を極端に小さくする設計になっている。

測定に用いたスリットは長さ 10 mm 、幅 400μ 、 400μ 、 400μ 、 400μ である。このときの分解能は 4 cm^{-1} である。

(3) 検出器

ラマン散乱光は入射光強度の $\sim 10^{-4}$ から $\sim 10^{-10}$ 程度と極めて弱い。この微弱な光の信号を検出するためには、現在、光電子増倍管を用い、フォトンによる電氣的パルスを計測するフォトンカウンティング法が最適とされている。

本実験で用いた光電子増倍管は波長 $5000 \text{ \AA}$ 付近で最大の量子効率をもつ浜松テレビの R

吉田美穂子

—464 (バイアルカリ) である。室温での熱雑音カウントが約 $2 \sim 5$ counts/sec であるので、特に冷却は行わなかった。

(4) 計数装置

光電子増倍管で電氣的パルスに変換された信号は、プリアンプ/ディスクリミネーターで整形され、最終的に TTL レベルで計測される。分光器の stepping motor からの信号を Tracor Northern の TN-1710 Multichannel Analyser(MCA) の channel advance (横軸) に、プリアンプからの信号パルスを MCA の計数メモリー (縦軸) に入れることにより、ラマンスペクトルを得る。必要な場合は積算により S/N 比を上げることができる。

(5) クライオスタット・ファーネス

室温以下の測定は、第 22 図 a) b) に示す、閉循環冷却器付クライオスタット(DISPLEX)を用いた。試料ホルダー部分はステンレス製で、そのすぐ上部に冷却部及びヒーターが付いている。試料ホルダー部分の温度は、Au(Fe)-クロメル熱電対により測定した。クライオスタット内は真空 (2×10^{-6} atm) に引いてから測定を行った。

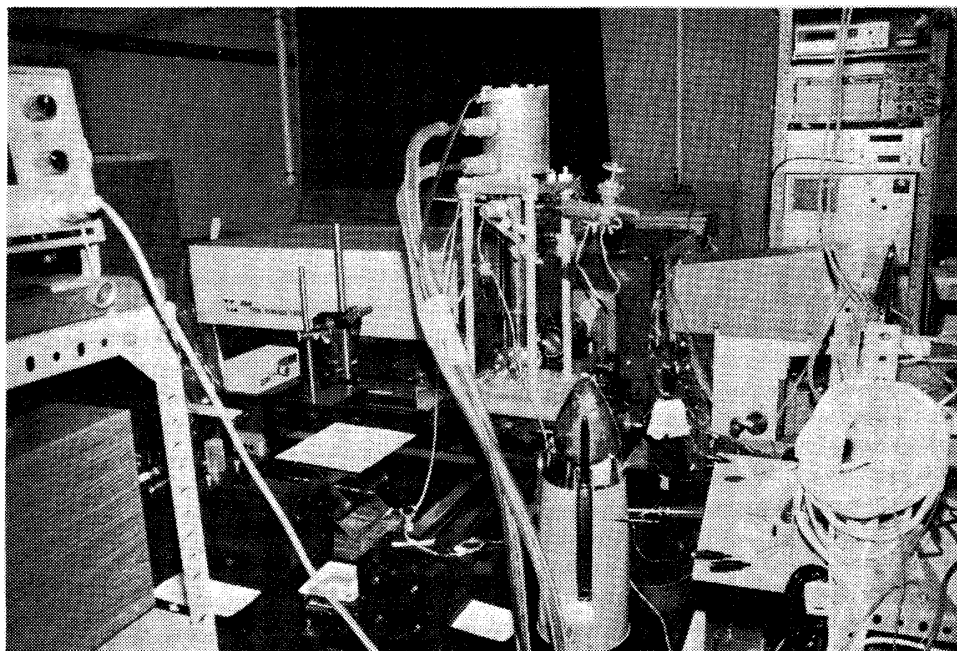
室温以上の測定は第 23 図に示す水冷式真空ファーネス⁵³⁾で行った。銅のシールドケースには水の流れる銅管が巻かれ、高温域で外部の温度の上がるのを防いでいる。また、発生するガスをトラップするため、活性炭を入れる L 字型の筒が横から出ている。測定中はこの筒を液体窒素につけガスをトラップした。試料ホルダー部分の温度は、クロメル-アルメル熱電対により測定した。ファーネス内は真空 ($4 \sim 5 \times 10^{-6}$ atm) に引いてから測定を行った。

温度コントロールは、室温以下、室温以上とも電子式温度調節器で行い、精度はそれぞれ ± 1 K, ± 0.5 K である。

第 V 章 試料及び測定方法

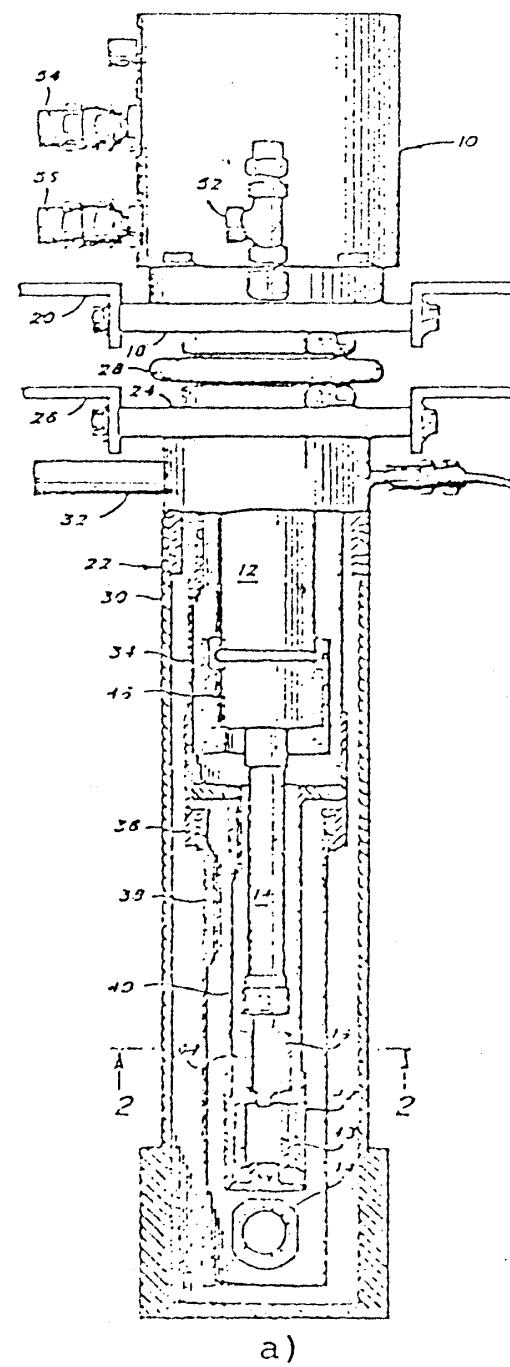
測定に使用した CoCl_2 はブリッジマン法で作製した。試料を c 面に沿って約 $150 \sim 160 \mu$ の厚さにカミソリで劈開させ、2枚のガラス板 (パイレックス) ではさみ、サンプルホルダーにマウントした。試料の面積は約 $7 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ で、レーザー光の入射面積として十分な大きさである。試料のマウントは水和を避けるため、乾燥窒素ガスを流した箱の中で行った。室温以上の測定は試料表面をいためるので、そのつど新しい試料を用いた。室温以下の測定ではその必要はなかった。

測定されるフォノンの波数ベクトル $\mathbf{q}$ が試料の c 軸に垂直、平行になるように第 24 図 a) b) に示す幾何学的配置を用いた。これらにより観測されるフォノンの波数ベクトル $\mathbf{q}$ は、図に示されるように、それぞれ試料の c 軸に対して a) では垂直、b) では平行となる。また、第 24 図

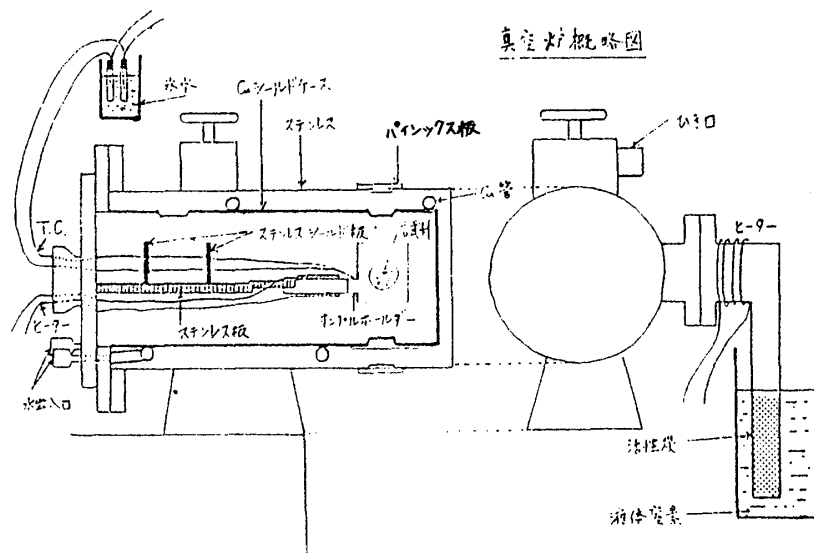


b)

図 22. 閉循環冷却器付クライオスタット (ディスプレイックス)



層状物質 CoCl_2 の格子振動

図 23. 水冷式真空ファーンズ⁵³⁾

c) で示される後方散乱による測定も行った。この方法では、ラマンテンソルの z を含む成分が測定されないのが特徴である。

第Ⅶ章 実験結果と考察

第Ⅴ章で述べた方法で 22K ~ 573 K の温度範囲にわたって測定されたラマンスペクトルを第 25 図 a) b), 第 26 図

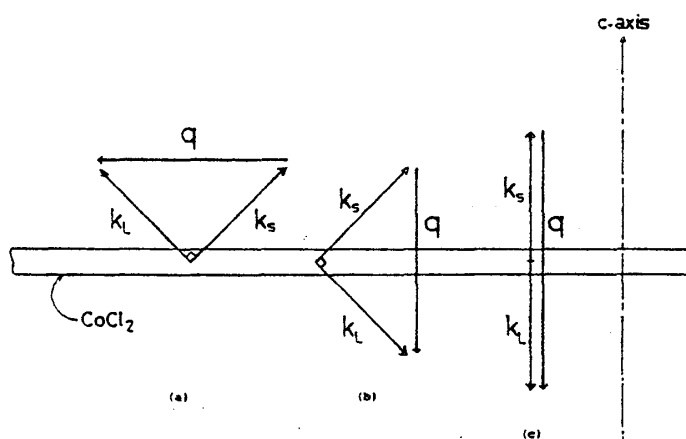


図 24. ラマン散乱実験の幾何学的配置

a) b), 第 27 図に示す。第 25 図, 第 26 図, 第 27 図はそれぞれ第 24 図に示される幾何学的配置の (a), (b), (c) で測定されたスペクトルである。すなわち第 25 図は c 面内に伝播するフォノンを表わす。第 26 図, 第 27 図は c 軸方向に伝播するフォノンを表わす。第 25 図, 第 26 図とも a) は室温以下, b) は室温以上のスペクトル変化である。第 27 図は後方散乱 (第 24 図(c)) による室温以下のスペクトルであり, 第 26 図と同様 c 軸方向伝播のフォノンである。結果が第 26 図 a) と異なるのは, 後方散乱の幾何学的配置では, ラマンテンソルの zz , zx , yz 成分を含む項による寄与がないことによる。

これらのスペクトルの温度依存性は, 振動数, 半値幅及びスペクトル強度に現われる。振動数と半値幅は, フォノン伝播方向にほとんど依存しない。しかしスペクトル強度の変化には, c 面内伝播フォノンと c 軸方向伝播フォノンとの間に顕著な相異がみられる。(第 25 図, 第 26 図参照)。

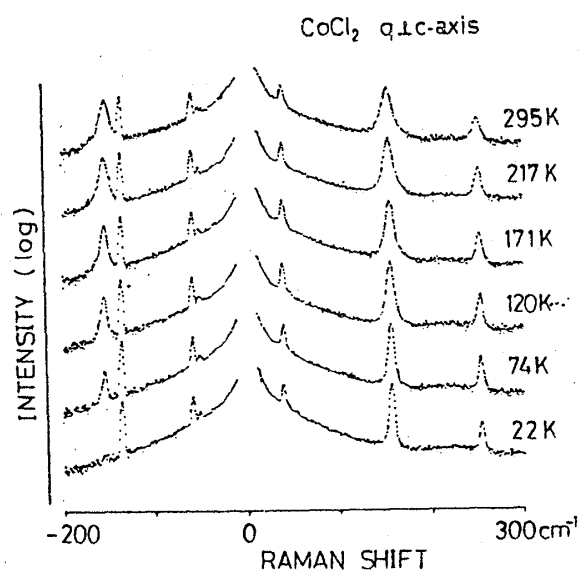


図 25-a) c 面内伝播フォノンのスペクトル,
室温以下の変化

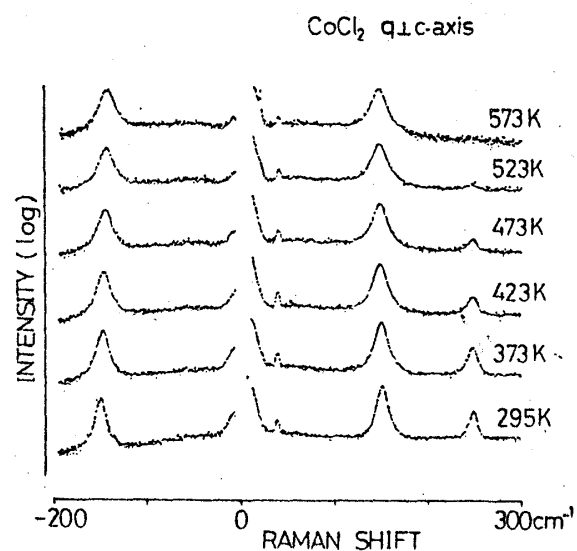


図 25-b) c 面内伝播フォノンのスペクトル,
室温以上の変化

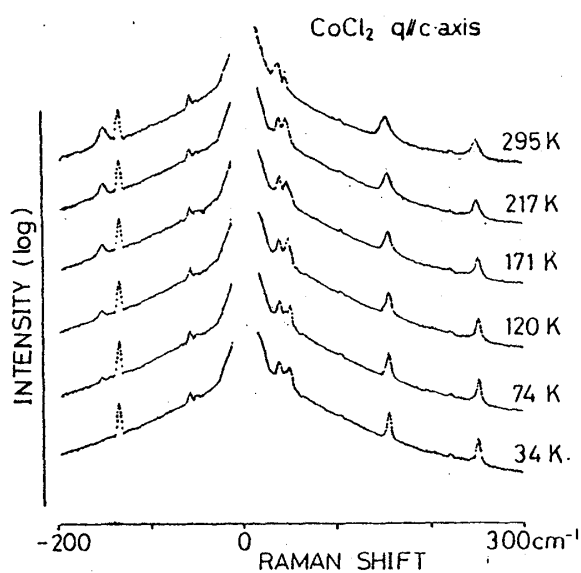


図 26-a) c 軸方向伝播フォノンのスペクトル,
室温以下の変化

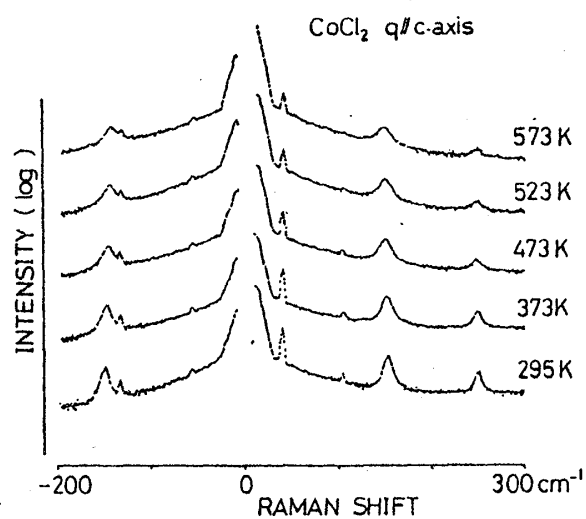


図 26-b) c 軸方向伝播フォノンのスペクトル,
室温以上の変化

Ⅱ-3で指摘したように、第25図、第26図、第27図中、 250 cm^{-1} 付近のモードが A_{1g} モード、 150 cm^{-1} 付近のモードが E_g モードに相当する。

第25図の A_{1g} モードと E_g モードのスペクトルの温度変化をそれぞれ図28図a)b)、第29図a)b)に拡大して示す。これらはすべて c 面内を伝播するモードの変化で、それぞれa)は室温以下、b)は室温以上のスペクトル変化である。両モードの振動数、半値幅の変化を比較すると、室温以下では同じように変化していること、すなわち振動数は低振動数側に徐々に移動し、半値幅は徐々に増加しているのがわかる。それに対して、室温以上の振動数、半値幅の変化には

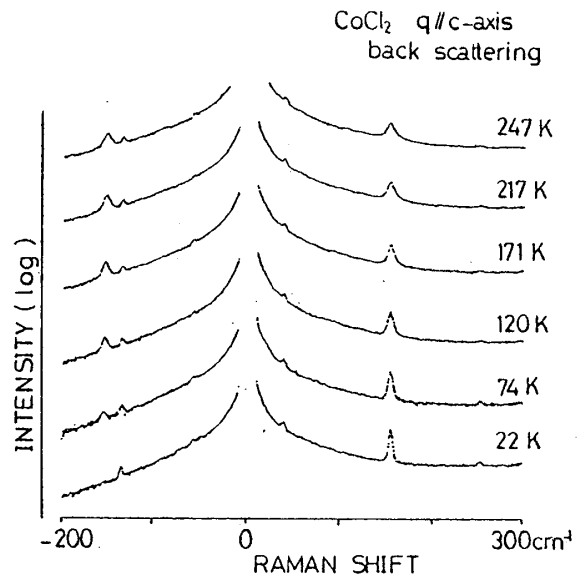


図27. 後方散乱測定によるスペクトル、室温以下の変化

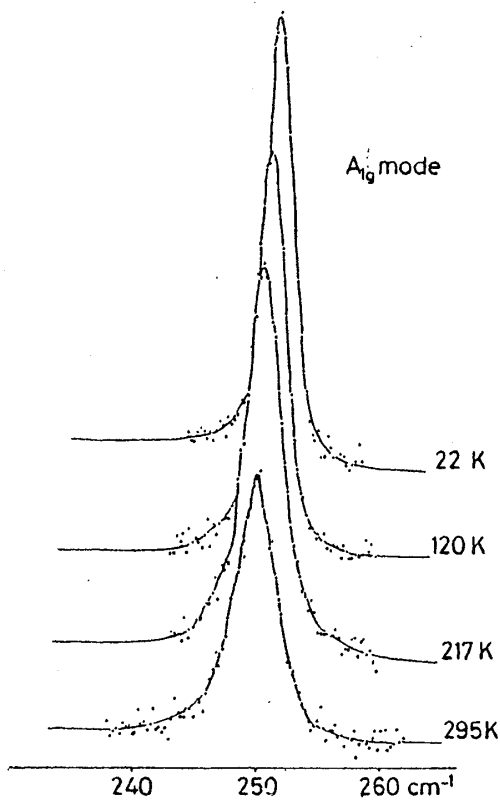


図28-a) c 面内伝播 A_{1g} モードの室温以下での変化

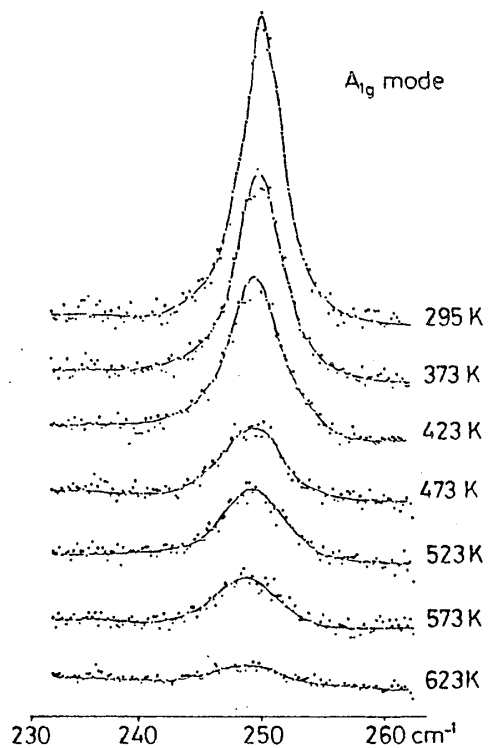


図28-b) c 面内伝播 A_{1g} モードの室温以上での変化

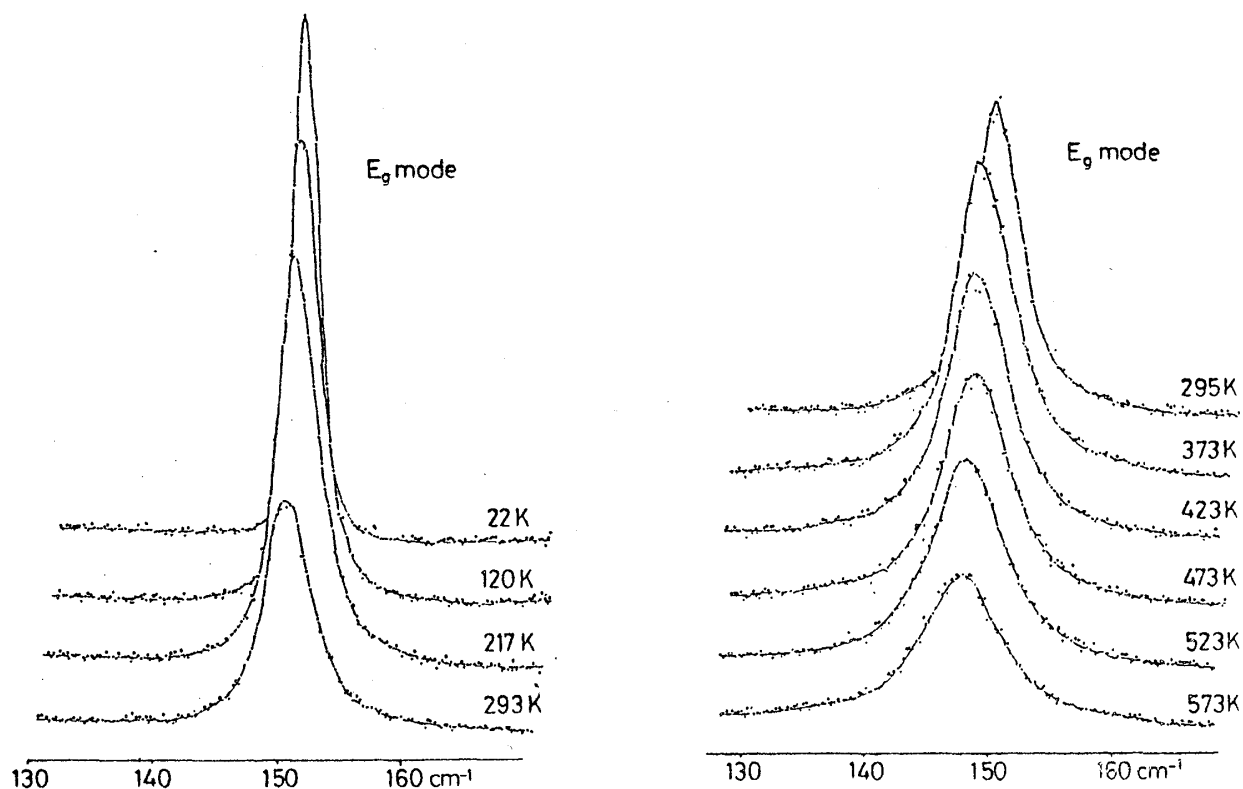


図 29-a) c 面内伝播 E_g モードの室温以下での変化 図 29-b) c 面内伝播 E_g モードの室温以上での変化

両モード間にはかなりの相異があることがわかる。振動数の変化について、 E_g モードでは室温以下でみられた低振動数側への移動が室温以上でも同じように続いているのに対し、 A_{1g} モードは、室温以上で振動数がほとんど移動しなくなっている。半値幅の変化についても、 E_g モードでは低温側からひき続いて室温以上でも徐々に増加しているのに対し、 A_{1g} モードでは低温側での半値幅の増加が室温以上ではほとんどみられなくなる。これら、振動数、半値幅の温度変化を 1. で詳しく考察してみたい。

第 28 図、第 29 図に示した両モードのスペクトル強度の変化は、 c 面内伝播フォノンの特徴的な振る舞いである。この振る舞いは、第 25 図、第 26 図、特にその室温以上のスペクトル強度変化の比較からわかるように、 c 軸方向伝播フォノンの両モードのスペクトル強度の温度変化とは、かなり異った様相を呈す。この c 軸方向伝播フォノンと c 面内伝播フォノンの温度変化の相異を 2. で考察する。

第 25 図 a) の -136 cm^{-1} 、 -59 cm^{-1} 、 39 cm^{-1} 、第 25 図 b) の 39 cm^{-1} 、第 26 図 a) の -136 cm^{-1} 、 -59 cm^{-1} 、 39 cm^{-1} 、 104 cm^{-1} 、 222 cm^{-1} 、第 26 図 b) の -136 cm^{-1} 、 -59 cm^{-1} 、 39 cm^{-1} 、 104 cm^{-1} の鋭いピークは、プラズマ成分（自然放出光）によるもの、また、第 25 図 a) の -52 cm^{-1} 、第 26 図 a) の -52 cm^{-1} 、 46 cm^{-1} のピークは分光器のゴーストである。

第 25 図 a) の低温域 (22 – 120 K) にみられる 220 cm^{-1} 付近のブロードなスペクトルはエレクトロニックラマン散乱によるものである。

1. 振動数と半値幅の変化

第 24 図 (a), (b) に示される測定により得られた半値幅及び振動数の変化をそれぞれ 第 7 表, 第 8 表に示す。表中 $q \perp c$ が第 24 図 (a) に示される測定による値, すなわち c 面内に伝播するモードの値, $q \parallel c$ が第 24 図 (b) に示される測定による値, すなわち c 軸方向に伝播するモードの値を表わす。先にも述べたように, 振動数及び半値幅が波数ベクトルの方向にほぼ依らないことがわかる。室温以上における振動数の両者間の差は, 温度制御の不良によるものと思われる。

(1) 半値幅の変化

半値幅 Γ の変化から述べよう。 A_{1g} モードと E_g モードの半値幅の温度変化を第 30 図に示す。Ⅲ－2－(1) で述べたように, 半値幅が温度上昇と共に増加しているのがわかる。さらに, その変化に差異があり, E_g モードの変化の方が大きい。

Ⅲ－2－(1) で述べた原子間ポテンシャルの 3 次微分 ϕ''' と Γ を関連づけてみよう。Ⅲ－2－(1) において $\Gamma_j(\mathbf{q}, \omega)$ は

表 7. 各モードの半値幅の温度変化, $q \perp c$ は c 面内伝播,
 $q \parallel c$ は c 軸方向伝播フォノンを表わす。

Temp. (K)	E _g mode		A _{1g} mode	
	$q \perp c$	$q \parallel c$	$q \perp c$	$q \parallel c$
22	4.3	—	5.0	—
34	—	4.8	—	5.0
74	5.0	5.3	5.3	5.0
120	5.8	5.8	5.5	5.3
171	6.8	6.3	6.3	6.3
217	7.5	7.3	6.8	7.0
295	8.9	8.9	8.0	8.0
373	11.3	10.5	9.3	8.8
423	12.0	—	10.0	—
473	12.8	11.5	9.3	9.8
523	13.5	12.3	10.0	10.5
573	14.5	~14.0	~10.3	~11.0

表 8. 各モードの振動数 ω , 及び $\Delta\omega/\omega(22\text{K})$ の温度変化, $q\perp c$ は c 面内伝播, $q\parallel c$ は c 軸方向伝播フォノンを表わす。

Temp. (K)	E_g mode				A_{1g} mode			
	freq. $\omega(\text{cm}^{-1})$		$\Delta\omega/\omega(22\text{K}) \times 10^3$		freq. $\omega(\text{cm}^{-1})$		$\Delta\omega/\omega(22\text{K}) \times 10^3$	
	$q\perp c$	$q\parallel c$	$q\perp c$	$q\parallel c$	$q\perp c$	$q\parallel c$	$q\perp c$	$q\parallel c$
22	155.5	—	0	—	252.4	—	0	—
34	—	154.8	—	0	—	252.3	—	0
74	154.8	154.5	4.50	6.43	252.1	251.8	1.19	2.38
120	154.5	154.3	6.43	7.72	251.8	250.8	3.96	6.34
171	153.9	154.0	10.26	9.65	250.9	251.0	5.94	5.55
217	153.6	153.4	12.2	13.5	250.5	249.9	7.53	9.90
295	152.0	152.0	22.5	22.5	249.3	248.8	12.3	14.3
373	149.9	150.8	36.0	30.2	248.6	248.3	15.1	16.2
423	148.8	—	43.1	—	248.3	—	16.3	—
473	147.8	148.8	49.5	43.1	248.0	247.3	17.4	20.2
523	146.8	147.8	55.9	49.5	246.8	247.3	22.2	20.2
573	146.0	147.0	61.1	54.7	~	247.0	~	21.4

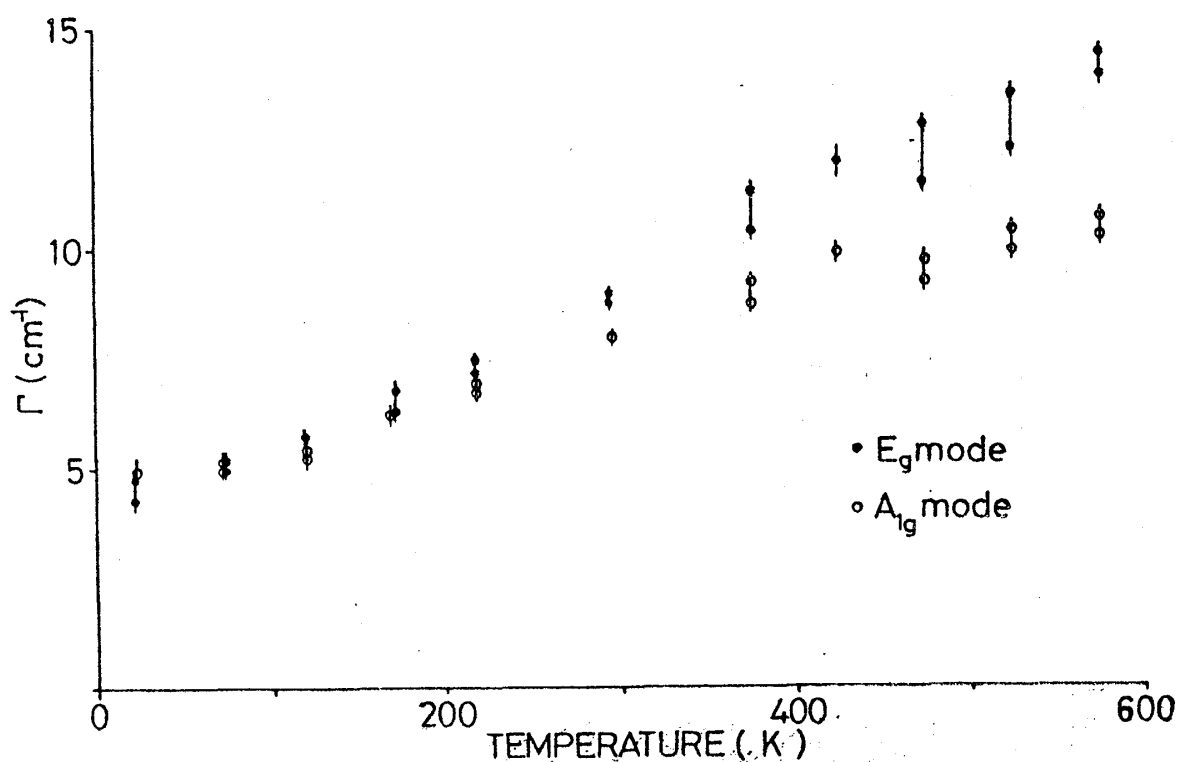


図 30. 半値幅の温度変化

$$\Gamma_j(\mathbf{q}, \omega) \propto k_B T \frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} \cdot \omega_L \quad (54)$$

と与えられた。Ⅲ－2－(1)の議論から CoCl_2 における A_{1g} , E_g モードの分散曲線は、面心立方格子の $[1\ 1\ 1]$ 方向に進むフォノンの縦波横波の分散曲線で近似できる。各モードの分散曲線を

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_L \lambda_j(\mathbf{q}) \quad (73)$$

$$\lambda_{A_{1g}}(\mathbf{q}) = \alpha \sin\left(\frac{ag}{\sqrt{3}}\right) \quad (74)$$

$$\lambda_{E_g}(\mathbf{q}) = \sin\left(\frac{ag}{\sqrt{3}}\right) \quad (75)$$

と近似し、 ω_L を 22 K におまる E_g モードの振動数 155 cm^{-1} 、 α をその温度における A_{1g} モードと E_g モードの振動数の比 $252/155 = 1.62$ で与えよう。このときゾーン境界における Γ_j を $\omega_L = 155\text{ cm}^{-1}$ で規格化した値の温度依存性は第 30 図と変わらない。すなわち、この図における曲線の T に対する傾きは (54) 式よりほぼ

$$\frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} \quad (76)$$

を与える。

第 30 図より次の 2 つのことがわかる。

i) モードによって T に対する傾きが異っている。つまり、 E_g モードの傾きの方が大きく (73) 式より

$$\frac{\{\phi'''_{E_g}\}^2}{\{\phi''_{E_g}\}^3} > \frac{\{\phi'''_{A_{1g}}\}^2}{\{\phi''_{A_{1g}}\}^3} \quad (77)$$

であることがわかる。Ⅲ－2－(2)における (58) 式より

$$\phi''_{E_g} > \phi''_{A_{1g}} \quad (58)$$

であるから、

$$|\phi'''_{E_g}| > |\phi'''_{A_{1g}}| \quad (59)$$

であること、すなわち E_g モードの非調和項の方が大きいことがわかる。

ii) A_{1g} モードの傾きが ~ 350 K 付近より変化していること、つまり、 ~ 350 K 以上で A_{1g} モードに関与するポテンシャルの3次微分が変化していることがわかる。さらによくみると、 $\{\phi'''\}^2$ を与えるこの曲線の傾きが 350 K 付近より高温域ではほぼゼロを示すことは興味深い。 A_{1g} モードに関する3次の非調和項が高温域ではほとんど作用しなくなってしまうと考えられる。

(2) 振動数の変化

次に振動数の変化について述べよう。 A_{1g} モードと E_g モードの振動数の温度変化を第31図に示す。これによるとⅢ-2-(1)で指摘したように、振動数が温度上昇と共に下がっているのがわかる。さらに変化の仕方に2つのモード間に差異がある。Ⅲ-2-(1)で述べたように、非調和項の寄与のない振動数 $\omega_L \lambda(\mathbf{q})$ 、からのずれ $\Delta\omega$ は、 ω_L に比例するとされている。

(51), (52), (53) 式より、高温域では

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_L \lambda(\mathbf{q} \cdot \mathbf{z} \cdot \mathbf{b})} \propto k_B T \left[\frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} - \xi \frac{\phi''''(r_0)}{\{\phi''(r_0)\}^2} \right] \quad (78)$$

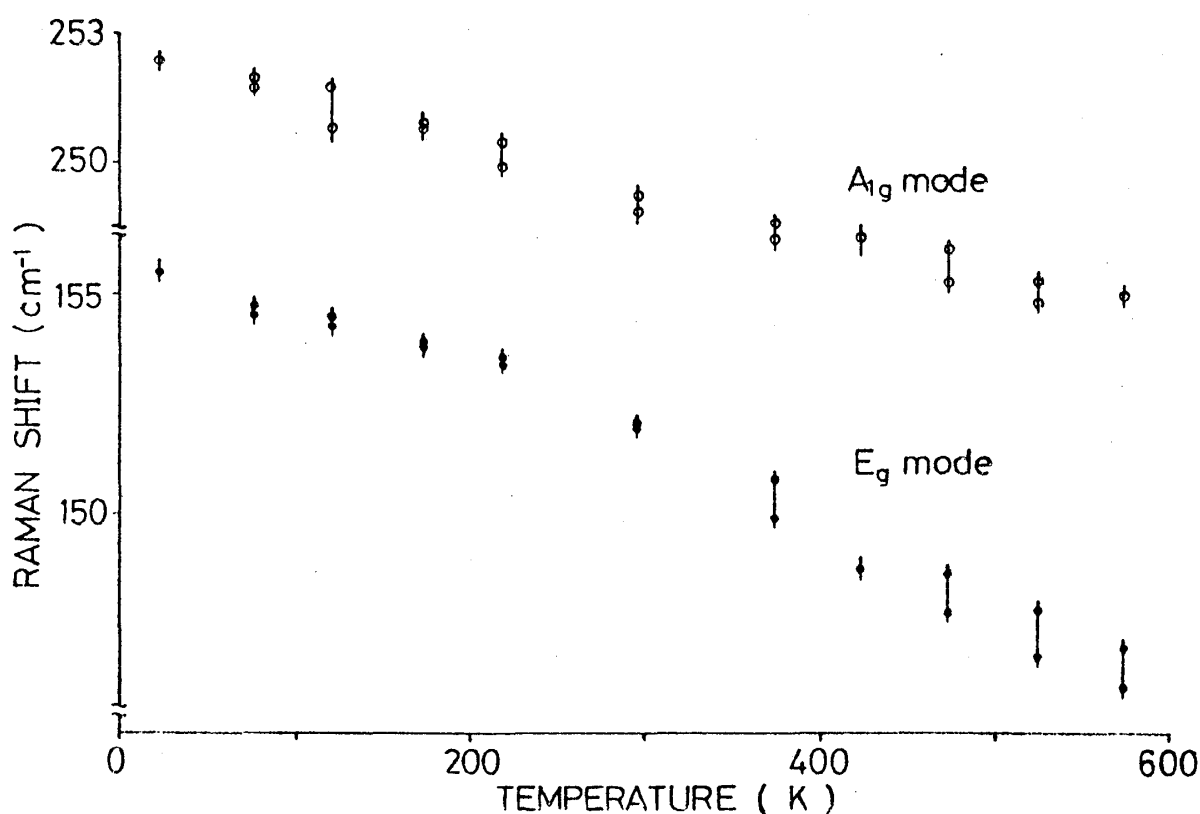


図 31. 振動数の温度変化

吉田美穂子

となり、 $\Delta\omega/\omega_L \lambda(\mathbf{q} \cdot \mathbf{z} \cdot \mathbf{b})$ の T に対する傾きは

$$\frac{\{\phi'''(r_0)\}^2}{\{\phi''(r_0)\}^3} - \xi \frac{\phi'''(r_0)}{\{\phi''(r_0)\}^2} \quad (79)$$

で与えられる。ここで $\mathbf{q} \cdot \mathbf{z} \cdot \mathbf{b}$ は c 軸方向のゾーン境界の波数ベクトル、 ξ は正の数 1 のオーダーの量である。(76) 式で与えられる傾きを議論するため、 $\omega_L \lambda(\mathbf{q} \cdot \mathbf{z} \cdot \mathbf{b})$ の近似値として 22K (34K) の振動数の値をとり、 $\omega_L \lambda(\mathbf{q} \cdot \mathbf{z} \cdot \mathbf{b})$ の値を求めると第 8 表のようになる。その温度変化は第 32 図に示す。

第 32 図より次の 2 つのことがわかる。

i) モードによって温度 T に対する傾きが異っていること、ここでも Γ のときと同様に、 E_g モードの傾きの方が大きく

$$\frac{\{\phi'''_{E_g}\}^2}{\{\phi''_{E_g}\}^3} - \xi \frac{\phi'''_{E_g}}{\{\phi''_{E_g}\}^2} > \frac{\{\phi'''_{A_{1g}}\}^2}{\{\phi''_{A_{1g}}\}^3} - \xi \frac{\phi'''_{A_{1g}}}{\{\phi''_{A_{1g}}\}^2} \quad (80)$$

であることがわかる。すなわち E_g モードの振動数の変化の方が大きいのである。(80) 式からは残念ながら ϕ'''' に対する評価はできない。

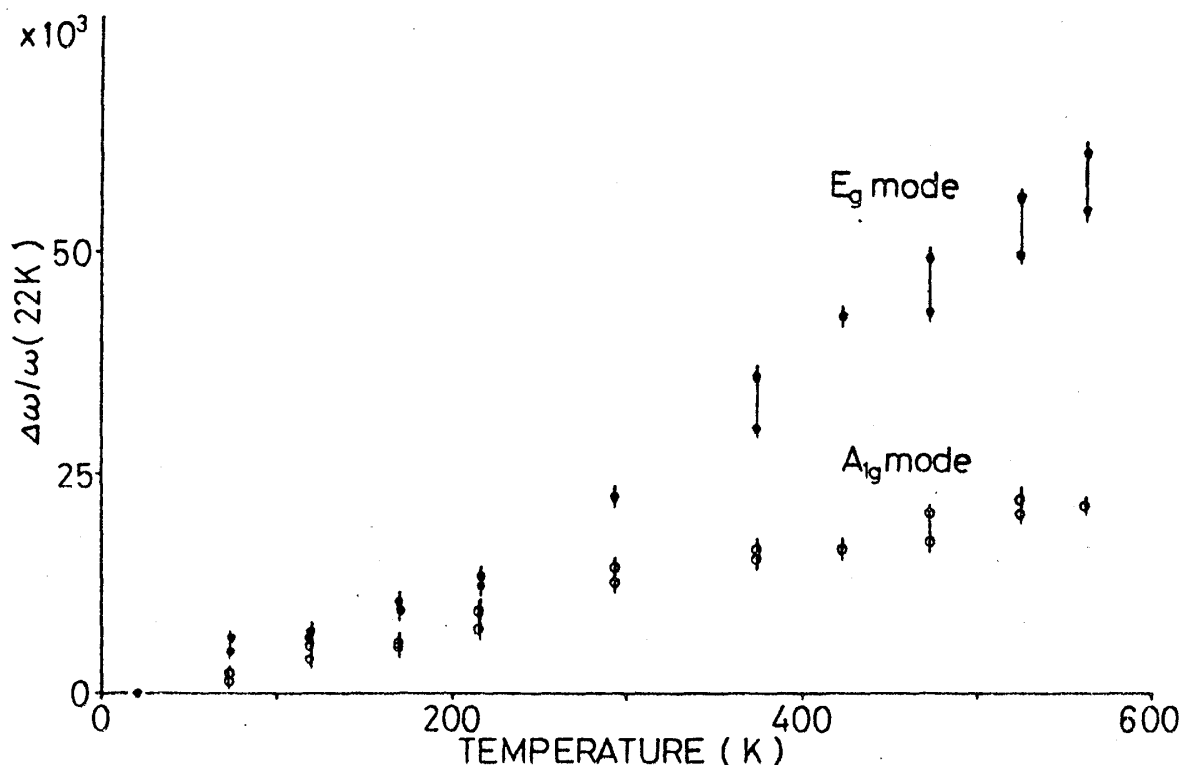


図 32. $\Delta\omega/\omega(22K)$ の温度変化

ii) 第30図の半値幅 Γ における A_{1g} モードの曲線においてと同様に、第32図の A_{1g} モードの曲線においても約 350 K 付近より高温域で、傾きに変化がみられるのがわかる。ここでもやはり半値幅におけると同じく、原子間ポテンシャルの3次微分、4次微分等に変化がおきたものと思われる。

2. スペクトル強度の温度変化

スペクトル強度の絶対値の比較は、結晶試料の厚さ、レーザー光路及び散乱に寄与する面積の調節、さらに幾何学的配置に依存するバックグラウンドの補正等、技術的に難しく、ここでは相対的な比較しかおこなわない。

ボーズ因子による寄与以外のスペクトル強度の変化を得るため、22 K (34 K) におけるスペクトル強度を 1.00 とし、ボーズ因子で規格化したスペクトル強度を第33図 -a) -b) に示す。-a) は c 面内に伝播するフォノン、-b) は c 軸方向に伝播するフォノンの相対強度の温度変化である。これらの図ではあくまでも 22 K (34 K) の値を 1.00 としたときの相対強度の温度変化を表わし、絶対値を表わしているわけではない。これらの図より、相対強度の温度変化が、各モードによって、またフォノンの伝播方向によって異なっていることがわかる。

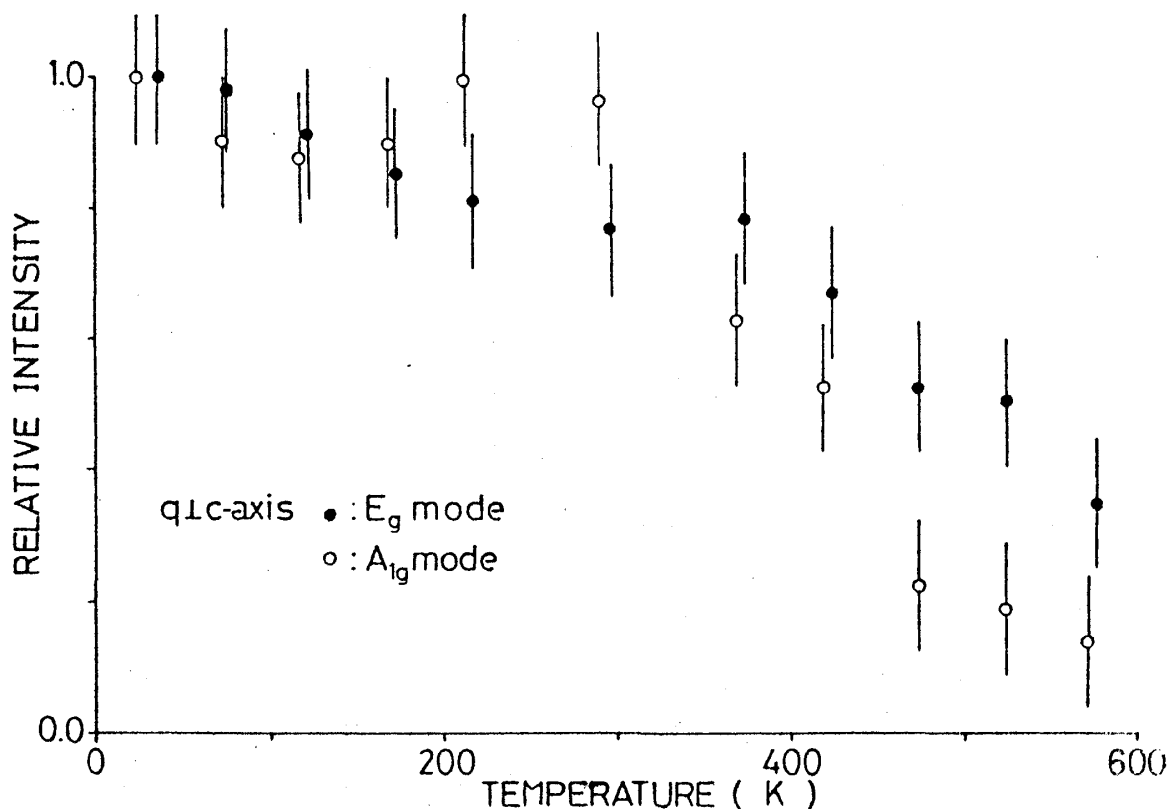


図 33-a) c 面内伝播フォノンのスペクトル相対強度の温度変化

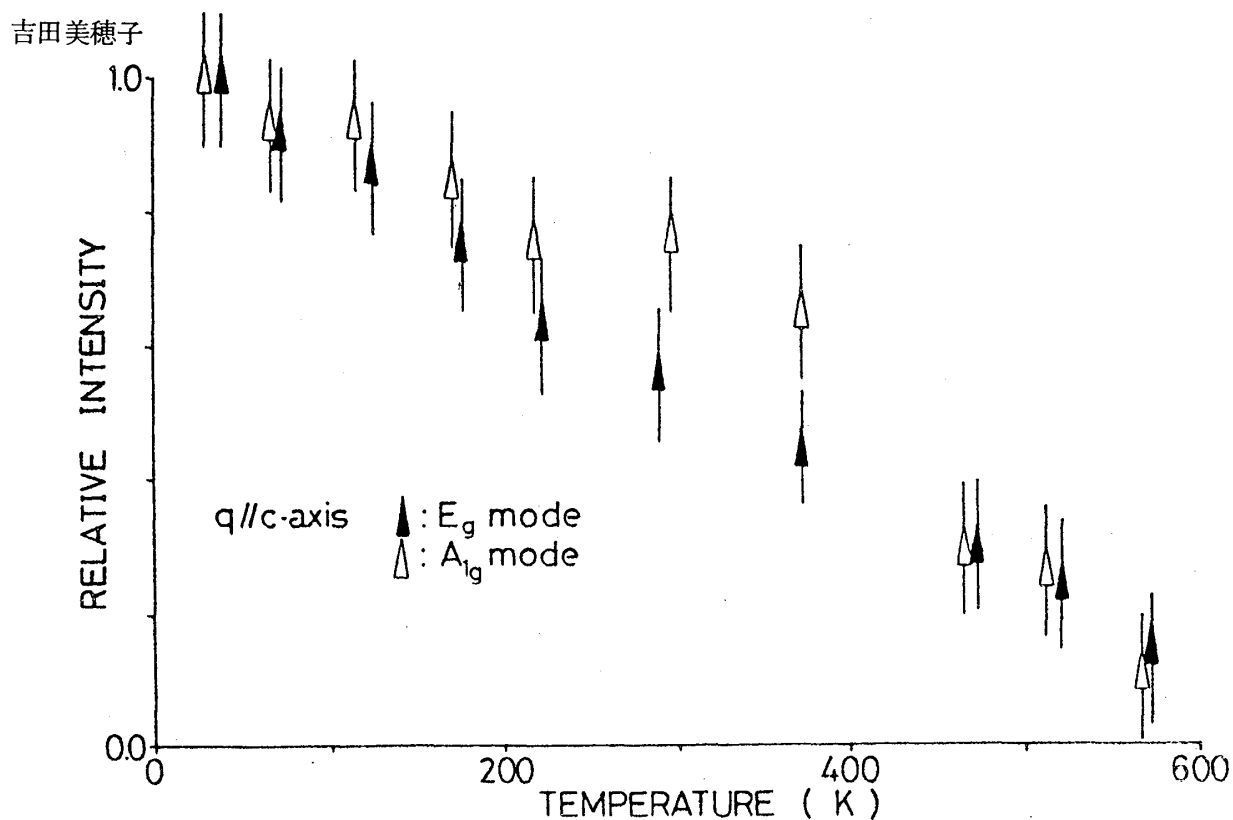


図 33-b) c 軸方向伝播フォノンのスペクトル相対強度の温度変化

表 9. 22K(34K)のスペクトル強度を 1.00としたときの各温度における相対強度。 $q \perp c$, $q // c$ は表 7. 表 8.と同様。

Temp. (K)	E_g mode		A_{1g} mode	
	$q \perp c$	$q // c$	$q \perp c$	$q // c$
22	1.00	—	1.00	—
34	—	1.00	—	1.00
74	0.98	0.92	0.90	0.93
120	0.91	0.87	0.88	0.93
171	0.85	0.74	0.90	0.84
217	0.81	0.63	1.00	0.75
295	0.78	0.55	0.97	0.76
373	0.79	0.44	0.63	0.65
423	0.67	—	0.53	—
473	0.53	0.30	0.22	0.29
523	0.51	0.24	0.19	0.26
573	0.35	0.13	0.14	0.092

(1) c 軸方向伝播フォノンの変化

c 軸方向伝播フォノンの相対強度は第 33 図 -b) に示されるように, A_{1g} モード, E_g モードとも低温度域より温度上昇と共に徐々に減少している。Ⅲ-3-(2) で議論したように, コヒーレントな長さがスペクトル強度に比例するとすれば, この c 軸方向伝播フォノンの相対強度の減少は, そのまま, c 軸方向のコヒーレントな長さの減少とみなすことができる。すなわち, c 軸方向伝播フォノンのコヒーレントな長さは, 温度上昇と共に, 徐々に減少しているといえる。この変化は, Ⅱ-4 で述べたメスバウアー測定による平均二乗変位の c 軸方向の温度変化に温度上昇と共に徐々に変化するという点で類似している。

c 軸方向を結ぐ原子間力には $\text{Cl}-\text{Cl}$ 面間に働く van der Waals 力, $\text{Cl}-\text{Co}$ 面間及び Co 原子をはさんで $\text{Cl}-\text{Cl}$ 面間に働くイオン共有混合結合力がある。Ⅱ-1 で述べた線型鎖状モデルによると, この $\text{Cl}-\text{Cl}$ 面間の van der Waals 力に相当するバネ定数は r_c, r_s である。これらの値は第 2 表からわかるように, $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 層内の力の定数 $\alpha_c, \alpha_s, \beta_c$ に比べて非常に小さく, 従って振動数に対する r_s, r_c の寄与は小さいことがわかる。それに対して, c 軸方向に伝播するフォノンの位相をそろえる事に対する r_c, r_s の寄与は, $\alpha_c, \alpha_s, \beta_c, \beta_s$ の寄与と同様に重要である。ところが, このバネ r_c , バネ r_s に相当する $\text{Cl}-\text{Cl}$ 面間の van der Waals 力は, 原子間距離がその平衡値より増すと急激に弱くなることがわかっている。すなわち c 軸方向の Cl 原子の平均二乗変位の増加に伴い, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 面間の van der Waals 力が作用しなくなる場合が起こり得るのである。よって, 温度上昇による Cl 原子の平均二乗変位の増加に伴って, c 軸方向伝播フォノンの位相が乱れることは予想できる事象である。

このように, 第 33 図 -b) に示される c 軸方向伝播フォノンの各モードのスペクトル相対強度の減少は, 温度上昇に伴う Cl 原子の平均二乗変位の増加によって, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 面間の van der Waals 力が作用しなくなり, c 軸方向伝播フォノンの位相が乱れるためであると推測される。

この van der Waals 力を, 温度が上昇すると切れる確率の増すバネでモデル化し, 考察を進めてみよう。Ⅲ-3-(2) の議論より, スペクトル相対強度とバネの切れる確率 p とは

$$p = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{I_r} - 1 \right) ; \quad 1 \geq I_r \geq \frac{1}{N+1} \quad (71)$$

の関係がある。34 K におけるバネの切れる確率 p をゼロとし, (すなわちそのときの相対強度 I_r は 1.0 となる), 結晶の厚さを約 150μ とすると, $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 層の厚さは, 約 $5\text{\AA}$ であるから N はおよそ 3×10^5 個となる。よって

$$p = \frac{1}{3 \times 10^5} \left(\frac{1}{I_r} - 1 \right) \quad (81)$$

により各々のモードの各温度における p を求めると、その温度変化は第 34 図のようになる。この図によると、500 K 付近より急に p が増加していることがわかる。

さらに、このバネの切れる確率 p と、Cl 原子の平均二乗変位とを関連づけてみよう。メスバウアー測定にかかるのは Co 原子の平均二乗変位である。Co 原子が変位するモードは、 c 軸方向で A_{2u} モード、 c 面内で E_u モード（第 3 図参照）であり、 $q = 0$ で変位のあるものは赤外活性モードである。その Co 原子の変位 B と、Cl 原子の変位 $A (= C)$ は

$$B = \frac{2 m_{\text{Cl}}}{M_{\text{Co}}} \cdot A \cong \frac{2 \times 35.5}{58.9} A \cong 1.2 A \quad (82)$$

であることがわかる。すなわちこのモードにおいて Co 原子の平均二乗変位と Cl 原子の平均二乗変位はほとんど同じスケールで同じように増すことがわかる。さらに、メスバウアー測定にかかるのはブリルアンゾーン全体の Co 原子の平均二乗変位の平均であるが、この増加の傾向は、 $q = 0$ におけるフォノンにおいても同様であると思われる。よって Cl 原子の平均二乗変位を横軸に、バネの切れる確率 p を縦軸にとり、値をプロットすると第 35 図のようになる。この図によると $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ がある程度以上に大きくなると p が急に増加している。この様子は、 $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ が増加するにつれてバネが徐々に切れてゆくというよりは、 $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ がある大きさに達すると

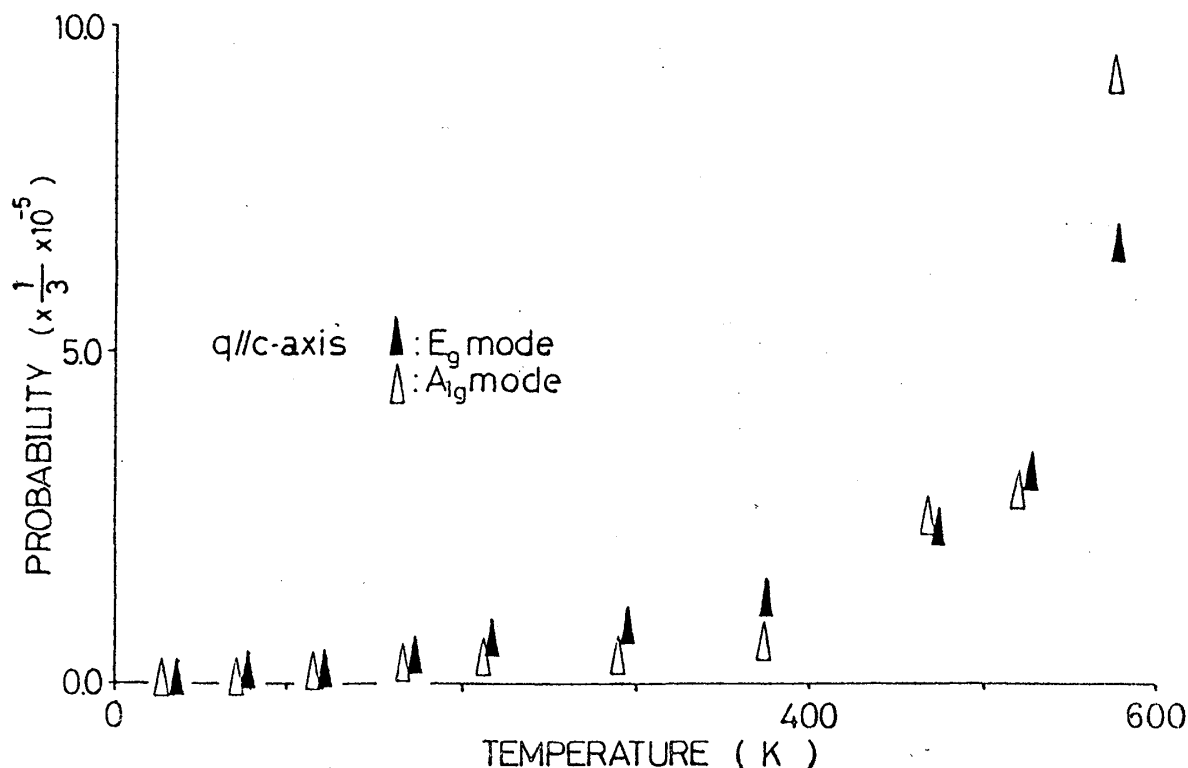


図 34. バネの切れる確率の温度変化

バネが突然切れるという描像に近い。すなわち、van der Waals 力は、Cl 原子の変位が、ある程度以上に大きくなると作用しなくなると考えられる。

この結論より、第 34 図の縦軸は、Cl-Cl 原子間距離が熱振動により、van der Waals 力の作用しなくなる原子間距離に達する確率をも意味することになる。よって第 34 図は、温度が 500 K 以上に上昇すると、その確率が急に増すことを示し、Cl 原子の c 軸方向の熱振動の様子を表わすことになる。

(2) c 軸内伝播フォノンの変化

c 面内伝播フォノンの各モードの相対強度の温度変化は、第 33 図 -a) に示される。これによると、低温度域から室温付近までは、両モードとも減少は少

なく、 A_{1g} モードはほとんど減少がないといってよい。温度が 300 K 以上に上昇すると両モードとも強度の減少がおり、 A_{1g} モードにおいては、その減少は甚しい。

メスバウアー測定による Co 原子の c 面内の平均二乗変位の温度変化をみると、低温域から 300 K 付近までは増加をつづけているのに対し、300 K 以上の温度域ではほとんど増加がみられない。

さらに A_{1g} モードにおける半値幅及び振動数の変化にも ~ 350 K 以上で異常がみられることは前節でも述べた。

これらのことを考え合わせると、 c 面内、詳しく云うと Cl-Co-Cl 層内において 300~350 K 以上で何かがおこっていることを示唆する。300 ~ 350 K 以上での Cl-Co-Cl 層内の異常をひとつひとつ関連づけて考察をつづけてみよう。

メスバウアー測定値は VI-2-(1)でも述べたように、Co 原子の平均二乗変位を与えている。 c 面

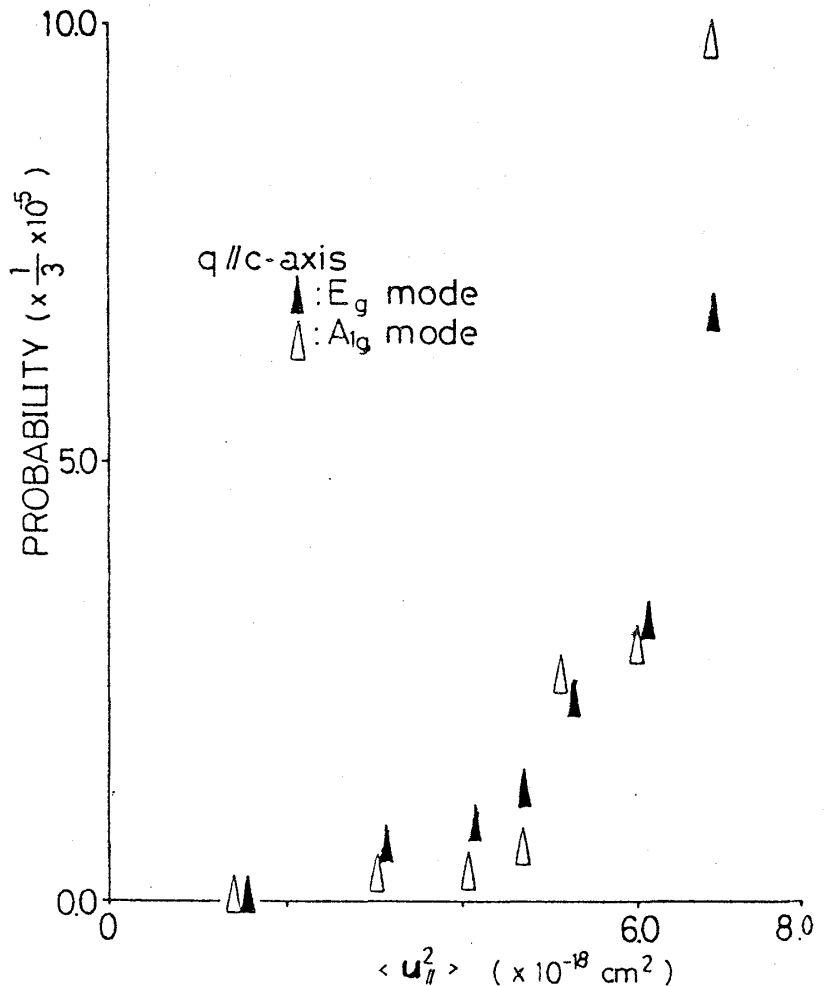


図 35. バネの切れる確率と平均二乗変位との関係

内方向の変位を伴う $q = 0$ におけるフォノンは、赤外活性な E_u モードである。VI-2-(1)でも考察したように、メスバウアー測定で得られるブリルアンゾーン全体の平均二乗変位の温度変化の傾向は、 $q = 0$ においても同様であるとおもわれるから、この温度変化は、直接 E_u モードの平均二乗変位の温度変化とみなしてよいであろう。このメスバウアー測定による Co 原子の c 面内の平均二乗変位は 300 K 付近までは温度上昇に伴って c 軸方向の平均二乗変位のほぼ $1/2$ の傾きが増加しているが、300 K 以上では増加がほとんどなくなっている（第 11 図参照）。これは言い換えれば、 $q = 0$ において、 E_u モードの平均二乗変位が 300 K 付近までは徐々に増加し、それ以上ではほとんど増加していないということ、さらに言い換えると、平均二乗変位はボーズ因子と、

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\omega_j} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j/k_B T) - 1} \right\} \quad (83)$$

なる関係があるから、⁵⁴⁾ 300 K 以上においては、 E_u モードの強度は、ボーズ因子で表わされるようには増加していないことが予想される。 E_g モードも E_u モードの強度変化に準じているとすれば、 E_g モードのスペクトル強度が 300 K まではボーズ因子で期待される増加を示し、300 K 以上では絶対強度がほとんど変化しないことが予想される。

この c 面内伝播 E_g モードの予想されるスペクトル強度の温度変化を議論するため、 c 面内伝播フォノンのボーズ因子で規格化したスペクトル強度の温度変化（第 33 図 -a）に加えて、ボーズ因子で規格化する前の E_g モードのスペクトル強度の温度変化と、このモードの $\{n(\omega)+1\}$ の値の温度変化を第 36 図に示す。ここでは 22 K のスペクトル強度を 1.00 にとり、各温度の相対強度を縦軸で表わす。

第 36 図によると、絶対強度の変化は期待されるとおり、400 K 付近までは増加をつづけ、それ以上の温度域では、なだらかに減少している。このなだらかな減少は熱振動によるモードの位相のわずかな乱れによるものと思われる。

メスバウアーの c 軸方向の平均二乗変位 $\langle u_{//}^2 \rangle$ は温度上昇とともに、単調に増加している。 E_g モードと E_u モードに対して仮定したように、 A_{1g} モードの平均二乗変位の温度変化も A_{2u} モードの平均二乗変位の温度変化に準ずるとすれば、 A_{1g} モードの平均二乗変位は温度上昇とともに 300 K を過ぎても単調に増加するはずである。

第 33 図 -a) をみると、 A_{1g} モードの強度も E_g モードと同様、300 K 付近まではボーズ因子で期待される増加をしていることがわかる。すなわち 300 K 付近までは、 A_{1g} モードの位相の乱れはほとんどないと推測できる。300 K 以上では、 A_{1g} モードの平均二乗変位は増加しているのにもかかわらず、すなわちボーズ因子による増加が期待されるにもかかわらず、甚しく

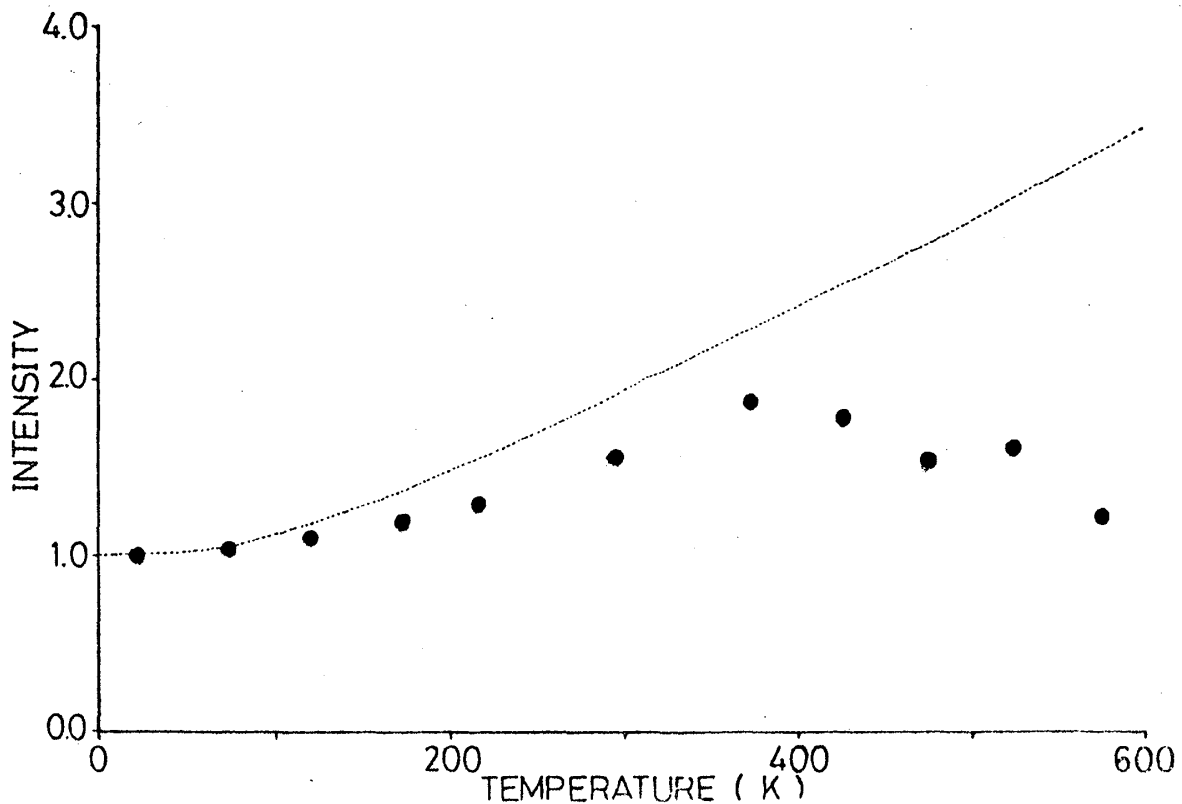


図 36 c 面内伝播 E_g モードの絶対強度の温度変化と E_g モードのスペクトル強度の理論値の温度依存性。……は理論値を，●は実験値を表わす。

相対強度が落ちている。この原因は、このモードの位相の乱れによるものと思われる。

さらに IV-1 で議論したように、この A_{1g} モードの相対強度の減少の現われる 300 K 付近以上の温度域で、非調和項による寄与が減少している。

以上述べてきたように、300 K ~ 400 K 以上では、次の 3 つの現象、

- i) c 面内の平均二乗変位が ~ 300 K 以上でほとんど増加が見られないこと、この現象は、~ 400 K 以上の E_g モードのスペクトル相対強度のなだらかな減少にもつながる。
- ii) A_{1g} モードの位相が ~ 300 K 以上で甚しく乱れはじめると考えられること。
- iii) A_{1g} モードに対する非調和項の寄与が ~ 350 K 以上で減少すること。

が現われはじめることがわかる。これらの現象を原子間力にむすびつけて考えてみよう。

$\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 層内を c 面内方向につなぐ力は、 $\text{Co}-\text{Cl}$ 間のイオン共有混合結合力、 Co 原子をはさんだ $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間のイオン共有混合結合力、 c 面内の $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間及び $\text{Co}-\text{Co}$ 間の力が考えられるが、 Co 原子はほとんど Cl 原子の作る八面体のすき間にはいり込んでしまっているため（第 2 図 b）参照） $\text{Co}-\text{Co}$ 間力はほとんど無視してよいであろう。

c 面内の $\text{Cl}-\text{Cl}$ 原子間力は、殻モデルによる計算値（第 1 表）¹⁸⁾ からわかるように、 $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 層内の $\text{Cl}-\text{Co}$ 間、及び Co 原子をはさんでの $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間の力の定数に比べて、10 分の 1 のオーダーの値である。この力は Cl^- イオン間に働く力であるから、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間の距離が

ある程度以上に大きくなると、このCl-Cl間力が作用しなくなり c 面内の位相が乱れはじめると予想できる。力の定数が $A_4 = 0.858 (e^2/2V)$ であるサンドイッチ間Cl-Cl原子間力が22K付近から徐々に作用しなくなりはじめているのに対して、力の定数がそのほぼ3倍の $A_3 = 2.564 (e^2/2V)$ である c 面内Cl-Cl原子間力が300K~400K付近から作用しなくなりはじめると考えるのは妥当であろう。

この c 面内のCl-Cl原子間力が作用しなくなると、 A_{1g} モードの位相をそろえる原子間力は c 軸方向にも c 面内にも働かなくなり、 A_{1g} モードは、Co-Cl間力及びCoをはさんだCl-Cl間力の非調和項の少ない近距離力のみで決まる“特性振動数”で振動しはじめる。すなわち、Co原子を中にはさみ込んだCl原子の八面体がそれぞれ一時的に独立に振動しはじめるといった描像に近いであろう。この状態では、寄与の小さい遠距離力はほとんど効かず、それらからの非調和項の寄与も減少すると考えられる。

すなわち、 A_{1g} モードには非調和項のほとんどないCl-Co間力とCo原子をはさんでのCl-Cl間力、及び非調和項の大きいサンドイッチ間Cl-Cl間力と c 面内のCl-Cl間力の寄与があると考えられる。 A_{1g} モードの位相の乱れから、サンドイッチ間のCl-Cl間力は我々の測定した最低温度(22K)からすでに切れはじめ、 c 面内Cl-Cl間力は、300~400Kあたりから切れはじめると推測される。従って、 $T > 300 \sim 400$ Kでは、非調和項の原因と考えられるサンドイッチ間及び c 面内のCl-Cl間力が c 軸方向でも c 面内でも切れるため、 A_{1g} モードに対する非調和項の寄与は $T > 300 \sim 400$ Kにおいて減少するのである。

さて、Cl-Co間、及びCo原子をはさんだCl-Cl間のイオン共有混合結合力は第1表 A_1 、 A_2 の値からもわかるように非常に固い。このうちCl-Cl間イオン共有混合結合力は、Ⅲ-2-(2)の議論より、 $\phi''_{A_{1g}} < \phi''_{E_g}$ 、すなわち、 c 面内方向の方が強いことが推測されている。よって c 面内方向に原子の平均二乗変位を増加させるより c 軸方向の平均二乗変位を増加させる方がエネルギーが低いと期待される。さらに、300K~400Kに達したときに、その温度における原子の平均二乗変位を c 面内方向に増加させるよりも、 c 面内のCl-Cl間力を切って c 軸方向の平均二乗変位を増加させる方がエネルギーが低いと考えると、先にあげた現象のi)の解釈が容易になる。すなわち、300~400Kで c 面内方向の原子の平均二乗変位がこれ以上に増加できない状態に達するとすると、 E_g モードのスペクトル強度の絶対値がその温度付近より増加しなくなり、さらにメスバウアー測定による c 面内の平均二乗変位の増加はほとんどなくなるであろう。この状態に達したときに、 c 面内のCl-Cl間力を切って c 軸方向の平均二乗変位が増加するとすれば、先に述べたように、ii), iii)の現象の説明も可能である。つまり、 c 面内の A_{1g} モードの位相が乱れはじめて、その相対強度が減少し、それ

に伴って、 A_{1g} モードへの非調和項の寄与も減少するのである。

c 面内 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間力が切れても、 E_g モードの非調和項の影響はほとんど変化しない。これは、 E_g モードへの非調和項の寄与が E_g モード特有の遠距離力からの寄与であるためであろう。さらに c 面内 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間力が切れても、 E_g モードは A_{1g} ほど位相を乱されずに、高温度域まで残る。これは、 $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 層が、 c 面内方向に固いことを示し、 CdCl_2 型構造の特徴をよく表わしている。

3. 後方散乱スペクトル

ここで、格子振動には直接は関係しないが、後方散乱スペクトルによって得られた重要な結果を述べよう。

第 27 図に後方散乱による室温以下のスペクトルを示す。我々の用いた幾何学的配置は第 24 図(c) に示すように、 c 軸方向伝播フォノンを与えるが、それによる結果(第 27 図)は、第 26 図-a) と比べると明らかに A_{1g} モードの強度が少ない、 A_{1g} モードのラマンテンソルは、Ⅱ-3 で述べたように

$$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$$

である。後方散乱に寄与する成分はこのうちの xx , yy 成分だけである。90° 散乱には zz 成分も寄与するので、両者の強度の差異が大きいことは、ラマンテンソルの zz 成分である b が、 xx 成分、 yy 成分である a よりも、かなり大きな値であることを意味している。 A_{1g} モードが分極率テンソルの zz 成分に大きな変調を与えるということは、負イオンと正イオンが z 軸方向に並んでいる CdCl_2 型構造では納得のいく事象である。

4. 融解・昇華

CoCl_2 の熱学的諸量を第 10 表¹⁰⁾ に示す。 CoCl_2 の融解点は 1atm において 1013K (740°C) である。測定中のクライオスタット・ファーンネス内の気圧は測定できなかったが、高温側ファーンネスの真空度の具合から考えると、測定中の試料は安定な固相であると考えられる。

この固相において各原子間力で特徴づけられる融解・昇華へ向かう各段階のあること、及び最終的に残るのが、 c 面内伝播フォノンの E_g モードであり、 c 軸方向伝播フォノンおよび c 面内を伝播する A_{1g} モードは、高温度域では、集団モードとしては存在できなくなることがわかった。遠距離力の大きいとされている E_g モードが高温度域で最後まで残ることは、結晶格子の存在に大変暗示的である。Pasternak¹⁸⁾ の殻モデルでは E_g モードに寄与しているである

表 10. CoCl_2 の熱量的諸量⁵⁵⁾

melting point (K)	temperature (K) at vapor pressures of (atm.)			
	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1
1013	740	850	1000	(1330)

う遠距離力は考慮されていないが、隣の $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 層からの遠距離の寄与が E_g モードには重要であることは、インターカレーションやポリタイプによる実験報告²⁰⁾からわかっている。従って、 E_g モードの消滅はこれら遠距離力の消滅を意味し、直接融解・昇華と結びつくものと思われる。

より高温領域における E_g モードの測定に期待する。

5. まとめ

半値幅・振動数の温度変化

半値幅と振動数の温度変化は次のようである。

(i) 両者とも E_g モードの温度変化が大きい。

(ii) 両者とも A_{1g} モードの変化に、300K ~ 400K 付近でそれ以下とそれ以上とでちがいが現われる。

半値幅、振動数の変化は非調和の寄与によるものであるから、(i)、(ii) より次のことがわかる。

(i)' E_g モードの方が非調和項の寄与が大きい。

(ii)' A_{1g} モードに寄与する非調和項に 300K ~ 400K 以上で変化が現われ、その値が減少する。

スペクトル強度の温度変化

スペクトル強度はボーズ因子で期待される増加を示さない。このボーズ因子で期待される値よりのずれは次のようである。

(iii) c 軸方向伝搬の E_g モードと A_{1g} モード

低温領域から徐々にボーズ因子で期待される値よりずれはじめ、そのまま高温域へなめらかにずれが大きくなる。

(iv) c 面内伝搬の A_{1g} モード

$T < 300\text{K}$ 付近：ほとんどボーズ因子で期待される値どおりの増加を示す。

$T > 300\text{K}$ 付近：急激に減少する。

(v) c 面内伝搬の E_g モード

$T < 400\text{K}$ 付近：ほぼボーズ因子で期待される値どおりの増加を示す。

$T > 400\text{K}$ 付近：なだらかに減少する。

スペクトル強度がボーズ因子で期待される値どおり増加しない理由として、次の2つが考えられる。

- ① 格子振動の位相が熱振動のためそろわなくなり、スペクトル強度が減少する。
- ② フォノンがボーズ因子で期待されるとおり励起されていない。

(iii), (iv) は①より説明される。すなわち (iii), (iv) より次のことがわかる。

(iii)' c 軸方向伝播の E_g モードと A_{1g} モード

温度上昇とともに $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ サンドイッチ層間の vander Waals 力が作用しなくなる。よって c 軸方向伝搬フォノンは両モードとも位相がそろわなくなる。

(iv)' c 面内伝搬の A_{1g} モード

$T < 300\text{K} \sim 400\text{K}$ ：位相がそろっている。

$T > 300\text{K} \sim 400\text{K}$ ： c 面内 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間力が作用しなくなり A_{1g} モードの位相がそろわなくなる。さらにこのことは同時に (ii)' も説明する。

また、(V) は②より説明される。すなわち (V) より次のことがわかる。

(V)' c 面内伝搬の E_g モード

$T < 300\text{K} \sim 400\text{K}$ ：位相がそろっている。

$T > 300\text{K} \sim 400\text{K}$ ： c 面内方向の原子の平均二乗変位の増加がなくなる。これはメスbauer 効果による測定結果とも矛盾しない。このモードのスペクトル強度の減少はおもに②によるもので、格子振動の位相はそろっているものと思われる。このためこのモードは最後まで残り、 CoCl_2 の c 面方向に固いことを示している。

第Ⅶ章 今後の展望

本研究において層状物質 CoCl_2 の典型的な2つのモード間の相異、及び c 軸方向と c 面内の格子振動の挙動の相異が明らかになった。温度上昇に伴うこれらの変化は、融解・昇華現象の原子レベルでの描像にひとつのヒントを与える。

格子振動はその安定な固相においても、温度上昇に伴い、各モードに特徴的な変化をつづけ、融解・昇華への前段階へと近づいていることがわかった。本実験よりさらに高温域でのそれぞれのモードの挙動の測定により、融解・昇華への移行過程がより深く明らかにされるであろう。

吉田美穂子

また、 CoCl_2 の赤外活性モード及び音響モードにも、ラマン活性モードにおけるE対称モード、A対称モードに特有な性質があるかどうかは、興味深い問題である。赤外線吸収による赤外活性モードの測定、ブリルアン散乱による音響モードの測定、および中性非弾性散乱によるブリルアンゾーン全体の分散曲線の測定等で、これらが解明されれば CoCl_2 の格子振動の総合的な把握が可能になるろう。

さらに、 FeCl_2 、 NiCl_2 、 MnCl_2 等、 CdCl_2 型構造の他の物質による測定、及びそれら相互の比較により、格子振動携わる原子間ポテンシャルの有用な情報が得られるであろう。

謝 辞

この研究は、お茶の水女子大学大学院理学研究科存学中におこなわれたものである。終始ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、お茶の水女子大学助教授富永靖徳先生に心から感謝致します。

また、試料及び実験に関してばかりでなく、多岐にわたっていろいろとご指導を賜りました同大学教授伊藤厚子先生、貴重なご助言を賜りました同大学助教授柴田文明先生、実験の際多大なるご協力とご援助を賜りました同大学教授丸山有成先生、占部久子さんに心から感謝致します。

さらに、このテーマをはじめる際に大変お世話頂きました藤井馨さん（現姓星野馨さん）、及び、日頃から公私にわたって何かとお世話頂きました伊藤（厚子）研究室、富永研究室の方々、加えて修論を執筆するにあたってさまざまな形でご支援下さいました大勢の方々に深く感謝致します。

Reference

- 1) J. T. Hougen & S. Singh, Phys. Rev. Lett. **10**, 406 (1963).
- 2) J. Y. H. Chau, J. Chem. Phys. **44**, 1708 (1966).
- 3) J. A. Koningstein & O. S. Mortensen, Nature **217**, 5127, 445 (1968).
- 4) J. A. Koningstein & O. S. Mortensen, J. Chem. Phys. **46**, 2811 (1967).
- 5) D. J. Lockwood, Proc. Intern. Conf. Light Scattering Spectra of Solids, **75** (1969).
- 6) J. H. Christie & D. J. Lockwood, Chem. Phys. Lett. **8**, 120 (1971).
- 7) J. H. Christie & D. J. Lockwood, Proc. Intern. Conf. Light Scattering Spectra of Solids 2nd. **145** (1971).
- 8) D. J. Lockwood & J. H. Christie, Chem. Phys. Lett. **9**, 559 (1971).
- 9) D. J. Lockwood, J. Opt. Soc. Amer., **63**, 374 (1973).

- 10) J. C. Christie, I. W. Jhonstone, G. D. Jones & K. Zdansky, Phys. Rev. **B12**, 4656 (1975).
- 11) I. W. Johnstone, D. J. Lockwood, G. Mischler, J. R. Fletcher & C. A. Bäter, J. Phys. C; Solid State Phys. **11**, 4425 (1978).
- 12) I. W. Johnstone, D. J. Lockwood & G. Mischler, J. Phys. C; Solid State Phys. **11**, 2147 (1978).
- 13) D. J. Lockwood, D. Bertrand, P. Carrara, G. Mischler, D. Bitterey & C. Terrier, J. Phys. C; Solid State Phys. **12**, 3615 (1979).
- 14) G. Mischler, D. Bertrand, D. J. Lockwood, M. G. Cottam & S. Legrand, J. Phys. C; Solid State Phys. **14**, 945 (1981).
- 15) T. Tamaki & A. Ito, Natural Science Rep., Ochanomizu Univ. **28**, 43 (1977).
- 16) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1 (Interscience, New York, 1964) 270p.
- 17) M. K. Wilkinson, J. W. Cable, E. O. Wollan & W. C. Koenler, Phys. Rev. **113**, 497 (1959).
- 18) A. Pasternak, Solid State Commun. **26**, 685 (1978).
- 19) A. Anderson & J. P. Todoeschuck, Can. J. Spectrosc. **22**, 113 (1977).
- 20) 中島信一, 日本分光学会昭和 56 年度秋季講演会要旨集 p.20 (1981)
- 21) R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- 22) S. Bhagavantum & T. Venkatarayudu, *Theory of Groups and Its Application to Physical Problems*, (Bangalore Press, India, 1948).
- 23) 犬井鉄郎, 田辺行人・小野嘉孝, 「応用群論」, 第 5 章 (裳華房 1976)
- 24) P. N. Ghosh, Solid State Commun. **16**, 811 (1975).
- 25) P. N. Ghosh, Indian J. Phys. **49**, 244 (1975).
- 26) P. Carrara, J. P. Redeules, C. Escribe & K. R. A. Ziebeck, Solid State Commun. **21**, 929 (1977).
- 27) B. G. Dick, Jr. & A. W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
- 28) W. Cochran, Proc. Roy. Soc., **A253**, 260 (1959).
- 29) A. D. B. Woods, W. Cochran & B. N. Brockhouse, Phys. Rev. **119**, 980 (1960).
- 30) R. A. Cowley, Proc. Roy. Soc. **A268**, 121 (1962).
- 31) G. C. Cran & M. J. L. Sngster, J. Phys. C; Solid State Phys. **7**, 1937 (1974).
- 32) A. Pasternak, J. Phys. C; Solid State Phys. **9**, 2987 (1976).
- 33) W. B. Yelon, C. Vettier, A. Pasternak & H. Guggenheim, J. Phys. C; Solid State Phys. **13**, 5863 (1980).
- 34) W. B. Yelon & R. Scherm, Solid State Commun. **15**, 391 (1974).
- 35) G. Benedek & A. Frey, Phys. Rev. **B21**, 2482 (1980).
- 36) C. Escribe, J. Bouillot & K. R. A. Ziebeck, J. Phys. C; Solid State Phys. **13**, 4053 (1980).

- 37) R. W. Keyes, J. Appl. Phys. **33**, 3371 (1962).
- 38) 中村輝太郎, 固体物理 **6**, 221 (1971)
- 39) A. S. Barker, Jr. & R. Loudon, Rev. Modern Phys. **44**, 18 (1972).
- 40) 戸田盛和, 久保亮五編, 「統計物理学」, 第7章(岩波書店1972)
- 41) 浜口智尋, 「固体物性・上」, 第5章(丸善1975)
- 42) コ克蘭, 「格子振動」, 第8章(丸善1975)
- 43) A. A. Maradudin & A. E. Fein, Phys. Rev. **128**, 2589 (1962).
- 44) R. A. Cowley, Adv. Phys. **12**, 421 (1963).
- 45) A. I. Stekhanov & E. V. Chisler, Soviet Phys. Solid State **3**, 2549 (1962).
- 46) Ya. S. Bobovich & T. P. Tulub, Optics and Spectroscopy **6**, 362 (1959).
- 47) Ya. S. Bobovich & T. P. Tulub, Optics and Spectroscopy **9**, 392 (1960).
- 48) キッテル, 「固体物理学入門・上」, 第4章(丸善1978)
- 49) M. Takashige, T. Nakamura, H. Ozawa, R. Ueno, N. Tsuya & K. I. Arai, Japanese J. Appl. Phys. **19**, L255 (1980).
- 50) M. Takashige, T. Mitsui, T. Nakamura, Y. Aikawa & M. Jang, Japanese J. Appl. Phys. **20**, L159 (1981).
- 51) Y. Endoh, I. U. Heilmann, R. J. Birgeneu, G. Shirane, A. R. McGurn & M. F. Thorpe, Phys. Rev. **B23**, 4582 (1981).
- 52) Y. Endoh, G. Shirane, R. J. Birgeneu & Y. Ajiro, Phys. Rev. **B19**, 1476 (1979).
- 53) 藤井馨, 修士論文, 層状物質 FeCl_2 の格子振動の異方性(1980)
- 54) 佐野博敏, 「メスバウアー分光学」, 第3章(講談社1972)
- 55) L. Brewer, G. R. Somayajulu & E. Brackett, Chem. Rev. **63**, 111 (1963).