

論文

結晶の定圧熱容量と定積熱容量*
- アルカリ金属塩化物とコランダム熱容量の解析 -

松尾隆祐, 田中伸樹, 山室 修, 稲葉 章

(受取日: 2002年5月9日, 受理日: 2002年7月4日)

Constant Pressure and Constant Volume Heat Capacities of Crystals
- Analysis of the Heat Capacities of Alkali Metal Chlorides and Corundum -

Takasuke Matsuo, Nobuki Tanaka, Osamu Yamamuro, and Akira Inaba

(Received May 9, 2002; Accepted July 4, 2002)

Experimental values of the heat capacity of alkali metal chlorides (LiCl, NaCl, KCl, RbCl and CsCl) and corundum Al_2O_3 have been decomposed into C_v and $(C_p - C_v)$ contributions by non-linear least squares analysis. The $(C_p - C_v)$ values thus derived are compared with those calculated from the expansivity and stiffness. The agreement is satisfactory for NaCl, KCl, and RbCl. For LiCl and CsCl, the calculated values exceeded those from the heat capacities by 20 ~ 30 %. For corundum the difference is of the same magnitude (25 %) but in the opposite sign. Possible reasons for the difference are discussed. The fitting procedure used in the analysis has revealed an unexpected tendency in the heat capacity of corundum at higher temperatures (1800 ~ 2250 K).

固体の熱容量は低温においてゼロに近づき、高温では1自由度あたりボルツマン定数(あるいはモル気体定数)に近づく。これら全体の振舞いはアインシュタインやデバイの調和振動子理論でよく表現される。¹⁾ 高温の挙動はデュロン-プティの法則として知られているが、詳しく見ると、実在結晶の熱容量は高温においてデュロン-プティの値(古典値)をすこし超えるところまで増大する。古典値を超える熱容量は、デバイやアインシュタインの理論を拡張しても、調和振動子の集まりとして固体を表わす限り、再現することはできない。しかし実験値は定圧熱容量であり、理論は定積熱容量を与えるので、古典値を超える熱容量は定圧熱容量と定積熱容量の差($\Delta C = C_p - C_v$)として理解

されている。^{1,2)}

デバイやアインシュタインの理論を用いて実測熱容量を解析するとき定圧熱容量と定積熱容量の差は補正項として導入される。過去10年の間に、低温熱容量の解析が能率よく行えるようになり、その結果、補正項としての ΔC が解析法にあまり依存することなく決められることがわかった。その主な理由は、デュロン-プティの値を超える熱容量を問題にするとき(デバイ温度やアインシュタイン温度より高い温度領域の振舞いを問題にすることになる)、結果は振動数分布関数の詳細な形に無関係となるからである。しかしこのようにして決められた ΔC の厳密な意味は明瞭でない。他方 ΔC は熱力学関係式によって圧縮率と熱膨張係数を

* Contribution No. 69 from Molecular Thermodynamics Research Center.

用いて計算される。従って熱容量の解析から導かれる値と力学的測定から得られる値を、独立に決められた同等の値として比較することができる。この論文は実験データの揃っている物質についてそのような比較を行うことによって、熱容量データの解析に行われる方法の意味を明らかにし、準調和近似で扱われる非調和性の理解を目的とする。アルカリ金属塩化物 (LiCl ~ CsCl) とコランダム Al_2O_3 のデータを取り上げる。

1. 熱力学関係式

定圧熱容量と定積熱容量の差 ($\Delta C = C_p - C_v$) は次式で与えられる。

$$\Delta C = VT\beta^2/x_T \quad (1)$$

ここで V , T , β , x_T はそれぞれその物質の体積, 温度, 体積膨張係数, および等温体積圧縮率である。この式はこれらの量の定義式と熱力学の第1と第2法則だけにもとづく一般的な式である。ここで p , V , T の間に理想気体の状態方程式を仮定すれば $\Delta C = R$ の関係が得られ, ΔC は, 一定圧力のもとで加熱するとき系が外圧に対抗して膨張することに要するエネルギーを表わすものとして理解される。これらはエンタルピーと内部エネルギーの温度依存性の差としても表現される。しかしながら熱膨張係数が二乗の形で入るので, 負の熱膨張係数を持つ物質においても ΔC は正である。(1)式における他の因数 (V , T , x_T) は熱力学の原理 (系の熱的および力学的安定性) にもとづいてすべて常に正でなければならないからである。4 における水の体積極小点では $\beta = 0$ であるから, $\Delta C = 0$ であり, その上下いずれの温度でも $\Delta C > 0$ である。一般に常圧下に置かれた固体や液体の $C_p - C_v$ 差のなかには外圧に対する仕事も含まれるが, 主要な部分は内部エネルギーの体積依存性に由来する。このことは, 適切な値を熱膨張係数に仮定して1気圧のもと $p\Delta V$ を計算すると, その値は無視できる大きさであることから理解される。また, 多くの低温熱測定実験では試料を真空中に保持し, その熱容量を測定するが, そうして得られる熱容量には圧力ゼロのもとにおける内部エネルギーの増加率という意味がある。これは同じ条件におけるエンタルピーの増加率にも等しい。

一般の結晶は熱膨張, 圧縮率ともに異方的であり, 異方性を取り入れるべく C_p や C_v の定義を拡張する必要がある。熱容量は物質に微小な温度変化をさせるときに必要な微小熱量と定義されるが, 温度変化に付随する変化として, 熱以外にどのようなエネルギー交換を許すかに応じて種々の熱容量が定義される。^{3,4)} 流体ではふつう定圧熱容量と定積熱容量を考えるが, 中途半端に圧力変化を許す過程の熱容量も考えることができる。異方性物質についてはもっと

様々の温度変化過程が可能である。その一つとして, 温度変化とともに静水圧を調節することによって体積を一定に保つ過程を考えることができる。そのとき結晶の形 (平行6面体であるとする) は変化する。また, 結晶の形を変えないように異方的外力をかけながら温度変化させる過程も可能である。これら二つの過程はどちらも体積一定の過程であるが, そこに必要な熱量は異なる。それぞれに対応する熱容量を C_v と C_η とする。 η は結晶の歪を表わす変数 (六つの成分がある) である。また C_p にあたる量は応力一定 ($\sigma = \text{const.}$) のもとで得られる熱容量 C_σ である。応力 σ も六つの成分をもっている。静水圧下においては次式が成り立つ。

$$C_p = C_\sigma \quad (2)$$

異方性物質に対しては, 体積熱膨張係数 β を熱膨張テンソル α_λ に置き換え ($\lambda = 1 \sim 6$), 圧縮率をコンプライアンステンソル $s_{\lambda\mu}$ に置き換える ($\lambda, \mu = 1 \sim 6$) また等温コンプライアンスの代わりにその逆行列である等温スティッフネス $c_{T\lambda\mu}$ を用いることにより, $C_p - C_v$ に相当するものとして次式が得られる。^{3,5)}

$$C_\sigma - C_\eta = TV \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 c_{T\lambda\mu} \alpha_\lambda \alpha_\mu \quad (3)$$

以下では結晶に対してこの式を用いて熱容量差を計算する。ただしスティッフネスや熱膨張係数の成分が十分詳しく決定された結晶は比較的少数である。

スティッフネスの値の多くは試料の自由共鳴振動数や音速やブリルアン散乱振動数の実験値から計算され, 文献にはこのように速い過程によって決定される数値 (断熱スティッフネス) が報告されている。ここで必要なのは等温スティッフネスである。等方性物質の断熱体積弾性率 B_S と等温体積弾性率 B_T のあいだに成立する式が異方性物質のスティッフネスの各成分に成立すると仮定して等温スティッフネスを計算することにする。

$$\frac{B_S}{B_T} = \frac{C_p}{C_v} \quad (4)$$

$$\frac{c_{S\lambda\mu}}{c_{T\lambda\mu}} = \frac{C_p}{C_v}$$

C_v や C_η は体積や結晶の形を如何なる一定値に保ちつつ温度変化させるかに応じて様々の値をとるが, それは(3)式に用いる熱膨張係数とスティッフネスの値を測定するときの条件に対応している。ふつうこれらの値は1気圧または真空中で測定されるので, (3)式中の C_η はそれぞれの温度における等方的ストレス (静水圧) ゼロの下の体積または歪を一定に保つ過程に対応するものである。等方的物質では C_v

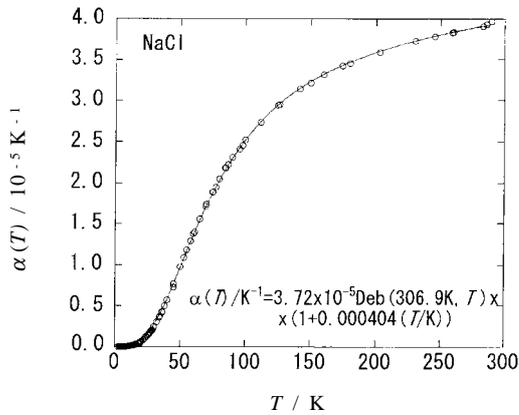


Fig.1 The linear thermal expansivity $\alpha(T)$ of NaCl vs. temperature and the best-fit curve $B_1\text{Deb}(\Theta/T) (1 + B_2T)$. The experimental data are taken from refs.6-10.

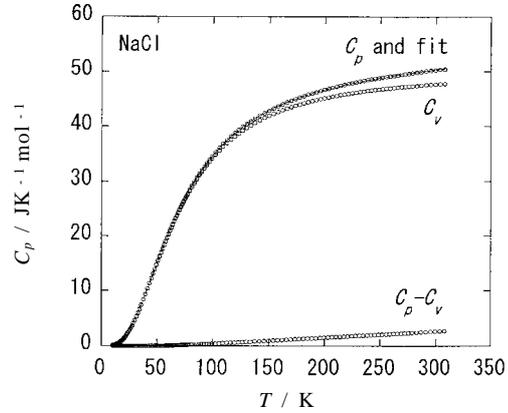


Fig.2 The heat capacity $C_p(T)$ of NaCl. The best-fit 4-parameter representation and calculated C_v and $C_p - C_v$ values.

(各温度のゼロ圧における定積熱容量)と $C_{v,0}$ (各温度でゼロKにおけるゼロ圧下の体積を保つ定積熱容量)の区別がある。異方的結晶でも同様に C_η と $C_{\eta,0}$ の区別がある。実際の熱測定を異方的ストレスをかけて行うことは難しいが、熱膨張とスティッフネスの成分が知られれば C_v と C_η の差も計算できる。

2. 熱容量の解析による $C_p - C_v$ または $C_\sigma - C_\eta$

ここで取り上げる結晶はハロゲン化アルカリとサファイアである。熱容量の実験値から $(C_\sigma - C_\eta)$ 差を得るには次のような計算を行う。式(1)と(3)の右辺から分るとおり、 $(C_\sigma - C_\eta)$ 差の表式の中で V と $c_{\lambda\mu}$ は力学的な性質であるから、あまり温度依存性の大きくない量であり、絶対ゼロ温度で一定の値をとる。これに対して熱膨張係数は熱容量と同じように低温ではゼロになることが熱力学第3法則で保証されている。その温度依存性はFig.1に示すとおり、低温において熱容量の温度依存性と類似している。⁶⁻¹⁰⁾ 従って熱膨張係数を定圧熱容量に比例すると仮定することによって次の近似式が得られる。

$$C_p = C_v + AT C_p^2 \quad (5)$$

繰返し近似によって次式を得る。

$$\begin{aligned} C_p^{(1)} &= C_v + AT(C_v)^2 \\ C_p^{(2)} &= C_v + AT(C_p^{(1)})^2 \\ C_p &\approx C_p^{(3)} = C_v + AT(C_p^{(2)})^2 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで C_v は調和振動子集団の熱容量であり、 A は未定比例定数である。 C_v 関数の中にデバイ温度とアインシュタイン

温度が未定パラメーターとして含まれる。熱容量の実験値が温度の関数として与えられると、(6)式による計算値が実験値を再現するようにこれらの特性温度と A の値を調節し、最適値を決めることができる。このようにして、熱容量実験値が C_v と $C_p - C_v$ に分けられる。この解析方法には結晶の異方性が含まれないが、一般に(3)式の右辺は異方性の反映として36個の項があり(そのうち最大21が独立な量である)、 $AT C_p^2$ はそれらの総和を表わす。総和の中に異方性の項が含まれる。なお、(6)式における繰返し近似の収束性は、 $C_p^{(2)}$ を用いる計算と $C_p^{(3)}$ を用いる計算を別々に行い、それぞれで得られる最適パラメーター値が十分近い値であることをチェックして確かめた。 $AT C_p^2$ の大きさは C_p の5%程度であるので(6)式の近似がよく成立する。

(6)式を用いて解析したNaClの熱容量をFig.2に示す。実験データは単結晶を用いて5~310Kの範囲で測定したものである。ここでモデル関数(C_v 関数)として種々の関数が可能であるが、ここではデバイ関数とアインシュタイン関数を用いた。それでもなお不確定部分があり、モデル関数は一義的ではない。Fig.2に与えた結果は4パラメーター(デバイ関数一つとアインシュタイン関数二つ、および係数 A)によるフィッティングを示す。NaClについて(6)式における C_v の関数形は次のとおりである。

$$C_v(T) = 3R\text{Deb}(\Theta_D/T) + 2R\text{Ein}(\Theta_{E1}/T) + R\text{Ein}(\Theta_{E2}/T) \quad (7)$$

ここで Deb と Ein はデバイとアインシュタインの熱容量関数であり、どちらも高温で1に漸近するよう規格化されている。 R は気体定数である。アインシュタイン関数は指数関数を用いて解析的に表現され、容易に計算できるが、デ

バイ関数は数表や漸近展開式として与えられているのみである。そこでデバイ式を0.02%以内に再現する近似式を作り、(6)や(7)の計算に用いた。この論文の最後に付録としてその関数を与える。実際の計算は数値解析ソフトウェア KaleidaGraph で行い、関数ライブラリにこれらの関数を組み込んで最小2乗法に用いた。

ハロゲン化アルカリについては一般にアニオンとカチオンの質量比が1に近ければ、熱容量はデバイ関数でよく表現される(KClなど)。LiClやCsClでは質量比が大きいため、デバイ関数だけで再現できない。デバイ関数とアインシュタイン関数の組み合わせが必要である。ただし、これには絶対的な基準はなく、実験データの精度、確度が高ければ、多くのパラメーターが必要となり、それらをシャープに決められることになる。

関数の組み合わせ方にまして重要なのは、振動自由度の数を化学式(モル熱容量の定義にある)の原子数の3倍にすることである。調和振動子熱容量関数は低温と高温でゼロと1に漸近するようにできていることが要点で、振動子の数はハロゲン化アルカリでは6、サファイアでは15である。

C_p と C_v の差は実験値と調和振動子関数による計算値の差として、または(同じことであるが) ATC_p^2 に従って全温度にわたって計算される。はじめに述べたとおり、 $C_p - C_v$ は熱容量の高温における飽和値(その漸増傾向)と C_v の差として得られるのでデバイ関数やアインシュタイン関数の組み合わせにあまり依存しない。ただし特性温度より低い温度範囲のデータにフィッティングするときはその限りではない。それでも経験的にAの値は10%程度の範囲に収まる。

(3)式を立方晶系に適用すると次式が得られる。

$$C_p - C_v = TV \times 3(c_{T11} + 2c_{T12})\alpha^2 \quad (8)$$

右辺に現れる量の中で、もっとも強く温度に依存するのは熱膨張係数 α である。モル体積 V とスティッフネス c_{T11} 、 c_{T12} も温度依存性があるが、それらは比較的弱い依存性である。

3. 熱膨張係数の補間式

熱膨張係数は熱容量と近似的に同じ温度依存性を持つことが知られている。しかし、詳しく見ると熱容量と違って、デバイ温度近辺の温度において飽和する傾向が見られない。この温度依存性をよく表わす補間式として次式を見出した。

$$\alpha(T) = B_1 \text{Deb}(\Theta/T) \cdot (1 + B_2 T) \quad (9)$$

ここで $\text{Deb}(\Theta/T)$ はデバイの熱容量関数、 B_1 、 B_2 は定数である。 B_1 はグリューナイズン係数に相当する量である熱膨

張係数の文献値をこの式によって表し、補間に用いた。Fig.1にNaClの熱膨張係数⁶⁻¹⁰とこの式による最適化関数を示した。

モル体積については常温の値が密度の測定値または回折法による格子定数から高い確度で決められている。その温度変化は熱膨張係数をきめる過程で得られ、多くの論文で同時に報告されている。温度変化への補間式として(定数+調和振動子の内部エネルギー式(デバイまたはアインシュタイン))を用いた。

4. 弾性定数の温度依存性

弾性定数(スティッフネス)は多くの場合温度上昇に伴って減少するが、化合物によって殆ど一定のものや、温度にともなって増加するものもある(c_{12} 成分の場合)。しかし、極低温において一定値に近づく。この温度依存性はデバイ(又はアインシュタイン)の内部エネルギー式(負の係数をもつ)でよく表わされることを見出した。(3)式を計算するにあたって、熱膨張係数とスティッフネス成分の文献値をそれぞれ熱容量と内部エネルギーの式で表現して、補間に用いた。体積の温度依存性も内部エネルギーの関数で表現される。なおデバイモデルの内部エネルギーも熱容量と同じように積分や級数として表現されるが、やはりコンピュータ上で使いやすい近似式で表わして利用した。以下に各物質についての計算結果を述べる。

5. 熱容量の解析から得られる値と熱力学関係式にもとづく値の比較

5.1 LiCl

この物質については16~320 Kにわたる熱容量データがある。¹¹⁾ フィッティングの結果は6自由度のデバイ関数(6 $\text{Deb}(\Theta/T)$)と($C_p - C_v$)項だけでは大きい系統誤差が残った。(65点のデータについて残差二乗和 $x^2 = 6.4(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})^2$) $3R\text{Deb}(\Theta_D/T) + 3R\text{Ein}(\Theta_E/T) + (C_p - C_v)$ (即ち3パラメーターフィッティング)でも多少系統誤差があり、 $3R\text{Deb}(\Theta_D/T) + 2R\text{Ein}(\Theta_{E1}/T) + R\text{Ein}(\Theta_{E2}/T) + (C_p - C_v)$ によって、 $x^2 = 0.16(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})^2$ までよくフィットした。得られたパラメーターも狭い範囲に決められた。即ち $\Theta_D = 301.8(4.3)$ K, $\Theta_{E1} = 395.3(1.7)$ K, $\Theta_{E2} = 205.3(7.1)$ K, $A = 2.80(0.03) \times 10^{-6} \text{ molJ}^{-1}$ 。これらにおいて括弧の中の数字は最適値の不確かさの範囲を示す。フィッティングによって得られた $C_p - C_v = \Delta C_{\text{fit}}$ の値は300 Kにおいて $2.01 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。

熱膨張係数は75 K以上の温度において実験データがある。¹²⁾ 75 Kから400 Kまでのデータを(9)式で表現して $B_1 = 3.55(0.07) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\Theta_D = 310(5)$ K, $B_2 = 1.00(0.06) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ を得た。

c_{11} , c_{12} , c_{44} は 4.2 ~ 300 K の範囲で報告されている。¹³⁾ c_{11} と c_{44} は温度の減少関数である。4.2 K における一定値から温度上昇にともなって減少する様子はデバイモデルの内部エネルギー関数 (負の係数をもつ) で表現できることがわかったので、最小二乗法による最適関数を用いて補間した。また c_{12} は 170 K に極小があって特異な温度依存性を持つが、 c_{11} に比べて値そのものが小さく、変化の幅も小さい (値の 10 % 以内) ので全温度範囲で一定 (平均値) であるとした。モル体積も密度の実験値と熱膨張係数から計算した。以上の値と(4)式を用いて(8)式を計算し $\Delta C_{\text{calc}} = 2.85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を得た (300 K における値) Shirley は計算値 $3.09 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と与えている。¹¹⁾ 4.2 K ~ 300 K の範囲の比較は下で全てのアルカリ塩についてまとめて示すことにする。

5.2 NaCl

この物質については、熱膨張係数⁷⁻¹⁰⁾とスティッフネス¹⁴⁾のデータが揃っている。熱容量のデータも文献値^{15,16)}があり、我々のグループでも最近測定を行った。フィッティング関数 $3R\text{Deb}(\Theta_D/T) + 2R\text{Ein}(\Theta_{E1}/T) + R\text{Ein}(\Theta_{E2}/T) + (C_p - C_v)$ によって、 $\chi^2 = 0.16(\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})^2$ を得た。最適パラメーター値は次のとおりであった。 $\Theta_D = 265.8(4.3) \text{ K}$, $\Theta_{E1} = 270.3(1.7) \text{ K}$, $\Theta_{E2} = 135.8(7.1) \text{ K}$, $A = 3.47(0.03) \times 10^{-6} \text{ molJ}^{-1}$ 。フィッティングによる $C_p - C_v = \Delta C_{\text{fit}}$ は 300 K において $2.64 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。また弾性定数からの計算値は $2.69 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。この物質について Yates らも $C_p - C_v$ を計算し、270 K において $2.36 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を与えている。⁸⁾ ここで得られた計算値は $2.35 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、よく一致している。

5.3 KCl

低温熱容量は幾つかの論文で報告されていて、それらはよく一致している。^{15,17,18)} 熱膨張係数⁷⁻¹⁰⁾とスティッフネス¹⁹⁾のデータも揃っている。それらをもちいて $\Delta C_{\text{fit}} = 2.66 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と $\Delta C_{\text{calc}} = 2.34 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を得た。270 K における Yates ら⁸⁾の計算値は $2.08 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ここでの計算値は $2.06 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。

5.4 RbCl

あまり多くの実験データは報告されていないが、上記の補間式 (正しい漸近形を持つので補外にも利用できる) に従って熱容量²⁰⁾ 熱膨張係数²¹⁾ スティッフネス¹³⁾から熱容量差を計算した。 $\Delta C_{\text{fit}} = 2.64 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $\Delta C_{\text{calc}} = 2.44 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を得た。

5.5 CsCl

熱容量²²⁾と熱膨張係数²³⁾については低温からのデータがあるが、スティッフネスのデータは室温より上に限られている。^{24,25)} しかし室温の二つの測定値はよく一致するので、室温より上の値を使ってデバイの内部エネルギー式で補外した。これらを用いて、 $\Delta C_{\text{fit}} = 3.28 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $\Delta C_{\text{calc}} =$

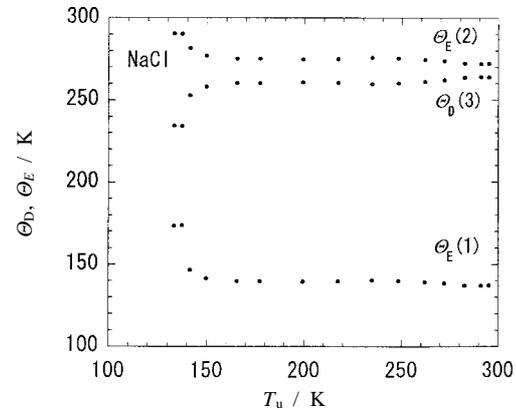


Fig.3 The best-fit Debye and Einstein temperatures of NaCl vs. the data set. The horizontal axis is the upper limit temperature of the fitting interval. The lower limit was fixed at 5 K.

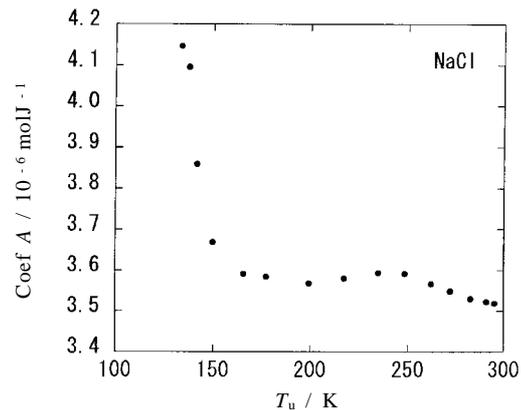


Fig.4 The best-fit value of the $C_p - C_v$ correction coefficient A of NaCl. See Fig.3 for the meaning of the horizontal axis.

$4.12 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を得た。

6. AC_p^2T の一意性

熱容量実験値をデバイ熱容量式とアインシュタイン熱容量式および AC_p^2T の和として表わし、最適パラメーター値を決める手順において、十分小さい χ^2 値に収束する限り、 A はデバイ熱容量式とアインシュタイン熱容量式の組み合わせ方にあまり依存しないことは上に述べた。しかし、この収束値がフィッティングに使う実験データの温度範囲に依存しないことも非常に重要である。もし、実験データセットに強く依存するようであれば、そのパラメーターは物質に固有の性質を反映するとはいえない。この意味の一意性

はデータセットを変えて同じ関数をフィットし、得られた最適パラメータ値の安定性を見ることで確かめられる。²⁶⁾ Fig.3, 4にNaClの熱容量解析をテストした結果を示す。用いた関数 $3R\text{Deb}(\Theta_D/T) + 2R\text{Ein}(\Theta_{E1}/T) + R\text{Ein}(\Theta_{E2}/T) + (C_p - C_v)$ は上にNaClの項で述べたものと同じである。これらのグラフにおいて横軸 T_0 は実験データの上限温度を示し、縦軸はそうにより制限されたデータのもとで得られた最適パラメータ値を示す。実験データの低温端は5 Kとした。これは我々の実験がカバーするもっとも低い温度である。デバイ温度、アインシュタイン温度、係数Aのいずれも、 T_0 が150 Kを超えるところまでデータがあれば、ほぼ一定の値が決定されることがわかる。150 K以下のデータセットでは急激に値が不安定になる。他の化合物についてもほぼ同じことが見られた。これ以下の温度だけのデータでは AC_p^2T の寄与が非常に小さくなって、関数形の不完全さから来る誤差が係数Aを決めることになってしまうからであろう。データセットの関数としてパラメータ空間における x^2 関数を考えると、それはデータセットの連続関数であり、その極小点もデータセットとともに連続に変わるが(ただし、結果としてあまり変わらないことがこの解析全体の要点である)、あるパラメータセット値を境として極小点が鞍点になったり、別の極小点が現れたりするであろう。Fig.3, 4では150 Kにおいてそのようなことが起こっていると考えられる。150 K以上では四つのパラメータが互いに相関をもってすこしづつ変化するが、それでもデバイ温度とアインシュタイン温度は $\pm 1\%$ 、Aは $\pm 2\%$ の範囲の決められることがわかる。塩化リチウムや塩化セシウムはイオンの質量比が大きいことからデバイ関数とアインシュタイン関数が必要であることを述べたが、それらの熱容量についてデバイ関数と $C_p - C_v$ だけで無理にフィットさせれば、Fig.3, 4に相当する結果は、ほぼ一定のデバイ温度と強く温度依存するA値の組み合わせが得られる。

7. コランダム Al_2O_3

この物質は熱容量測定の標準参照物質の一つであり、広い温度範囲にわたって熱容量²⁷⁻³⁰⁾ 熱膨張係数³¹⁾ およびコンプライアンス³²⁾のデータがある。異なる研究者の熱容量データは互によく一致している。もっとも新しいデータ³⁰⁾と低温から高温までカバーするデータ²⁹⁾をFig.5に示す。この図には(10)式によるそれぞれの最適関数を曲線で描いたが、データ点と完全に重なっている。

$$C_p(T) = 9R\text{Deb}(\Theta_D) + 3R\text{Ein}(\Theta_{E1}) + 3R\text{Ein}(\Theta_{E2}) + AC_p^2T \quad (10)$$

もっと複雑な組み合わせも収束したが、低温部分を除いて結果に大差はなかった。ドロップカロリーメーターによる

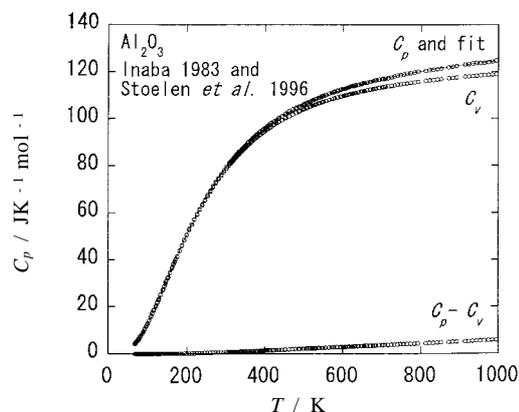


Fig.5 The heat capacity of corundum Al_2O_3 and the best fit curves. The experimental data are taken from refs. 29 and 30.

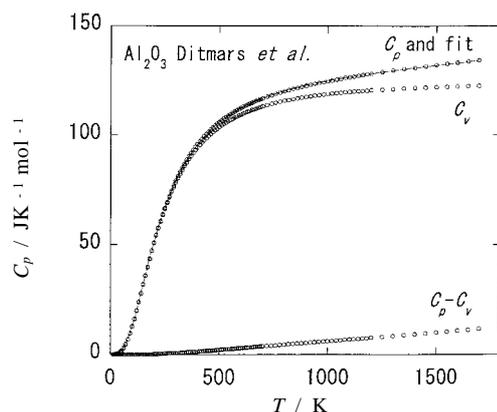


Fig.6 The heat capacity of corundum Al_2O_3 and its decomposition into C_p and C_v . The experimental data are taken from ref. 28.

値と低温断熱カロリーメーターによる値を組み合わせた値²⁸⁾も同じ関数によって解析した。1700 Kまでの領域ではこの4パラメータ関数でほぼ完全に再現できたが、2250 Kにいたる高温部分では系統的不一致が現れた。もう少し自由度の大きい式でフィットを試みたが、調和振動子 $+AC_p^2T$ の式では表現できなかった。1700 KまでのフィットをFig.6にしめす。偏差のプロットはFig.7に示す。Fig.7において2本の曲線(\times と $+$)は1700 Kまでのデータと2250 Kまでのデータとそれぞれの最適関数からのずれを表わしている。これらの偏差プロットが滑らかな曲線であるのは、エンタルピーの微分として熱容量を決める段階で実験値が平滑化されているからである。2曲線の比較から最高温領

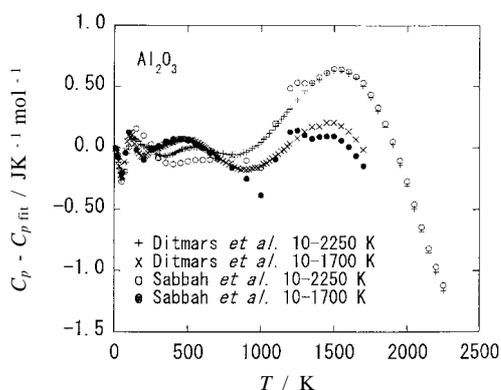


Fig.7 Deviation of the heat capacity of corundum Al_2O_3 from the best-fit curves based on the data sets 10 ~ 1700 K and 10 ~ 2250 K. The positive deviation indicates that the data are larger than the best-fit curve. The original data (+ and x marks) and those corrected to ITS-90 (filled and open circles) are shown. The experimental data are taken from refs.28 and 33.

域で偏差が急激に増大することが明瞭である。1500 Kにおいて実験値は $0.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ最適関数より上にあり、2250 Kにおいて $1.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ下にある。どのようなフィッティングでもこの傾向は変わらず、また係数 A も $3.7 \sim 3.9 \text{ molJ}^{-1}$ の間にあった。もし高温の端において正の偏差が生じるならば、格子欠陥の生成などが可能性として考えられるが、結果は逆で、現在のところ説明の途はない。なおコランダム熱容量は新しい国際温度目盛に換算した値が与えられている。³³⁾ その数値に同様のフィッティングを行ったところ、偏差として以前の温度目盛による値と少し異なる曲線(と)が得られた。とりわけ1000 Kに下向きの尖点が現れた。モデル関数は滑らかな関数であるから、換算実験値に不自然なところがあるのかも知れない。この偏差は小さい(0.2%)ので高次の多項式でフィットすると隠されてしまうであろう。また2000 K以上の温度において大きい負の偏差がある(Fig.7)ことは新温度目盛でも同じであった。

係数 A の安定性を見るために、データセットを制限してこのようなフィッティングを行った。データの上限温度 T_u の関数として A の値を Fig.8 に示した。この場合は600 K以上のデータが必要であることがわかる。

コランダムのデバイ温度は地球科学の観点から濱と水渡³⁴⁾によって詳しく検討され、従来の値 1030 ~ 1050 K に対して、熱容量や弾性定数のデータを全体としてよく再現する値として 934 ~ 959 K が与えられている。比較のために

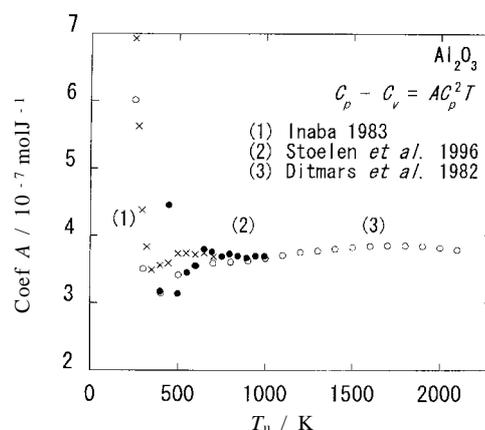


Fig.8 The best-fit value of the $C_p - C_v$ correction coefficient A of corundum vs. the upper limit temperature T_u of the fitting data set. The experimental data are taken from refs.28, 29 and 30.

Ditmars らのデータを $15R\text{Deb}(\Theta_D/T) + AC_p^2T$ の関数形で表現したところ、最適値 $\Theta_D = 948(2)\text{K}$ と $A = 3.64 \times 10^{-7} \text{ molJ}^{-1}$ が得られた。この値は濱と水渡の値とよく一致し、コランダムの熱エネルギー全体を表現するデバイ温度として適切な値であると考えられる。しかしこのフィッティングでは110点の熱容量実験値に対して $\chi^2 = 78.2(\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})^2$ であった。このように大きい χ^2 値は系統誤差によるものであって、格子振動スペクトルのもう少し立ち上がった特徴を熱容量実験値から導出することができることを示している。そこで $12R\text{Deb}(\Theta_D/T) + 3R\text{Ein}(\Theta_E/T) + AC_p^2T$ の関数をフィットさせることによって χ^2 は $2.6(\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})^2$ まで低下し、 $\Theta_D = 1059(1)\text{K}$, $\Theta_E = 424(2)\text{K}$, $A = 3.85 \times 10^{-7} \text{ molJ}^{-1}$ が得られた。

(3)式を計算するに必要な量はモル体積、熱膨張係数成分とスティッフネステンソルである。コランダムはその結晶点群 $3m$ に従って熱膨張係数の成分 ($\alpha_1, \alpha_1, \alpha_3, 0, 0, 0,$) をもっている。 α_1 と α_3 はそれぞれ a, c 軸方向の線膨張係数である。長さの相対的变化が温度の関数として与えられているので、その微分によって α_1 と α_3 を得た。またモル体積も知られている。スティッフネステンソルは次式の形をもっている。

$$(c_{\lambda\mu}) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{12} & (c_{11} - c_{12})/2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

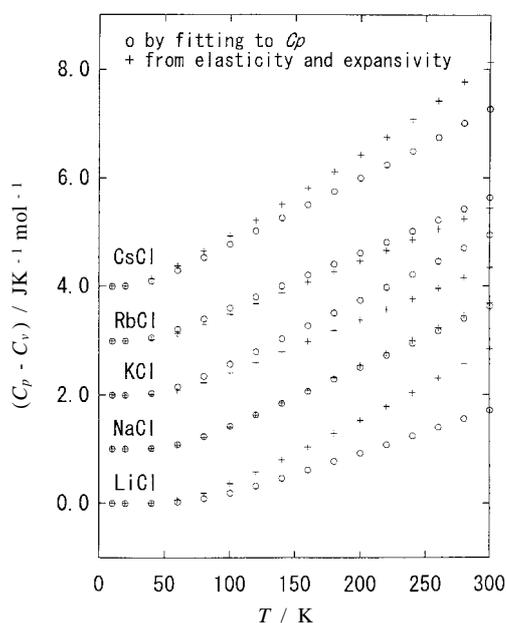


Fig.9 The $C_p - C_v$ values of the alkali metal chlorides from the expansivity and stiffness (crosses) and from the analysis of C_p (circles). For the sake of clarity the curves are shifted upwards successively by one unit.

実験値はコンプライアンステンソル成分 $s_{\lambda\mu}$ の値として与えられている。スティッフネステンソル成分はコンプライアンスの逆行列成分として次式に従って計算した。

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= (s_{33}/s + s_{44}/s')/2 \\
 c_{12} &= (s_{33}/s - s_{44}/s')/2 \\
 c_{14} &= -s_{14}/s' \\
 c_{33} &= (s_{11} + s_{12})/s \\
 c_{44} &= (s_{11} - s_{12})/s' \\
 s &= s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2 \\
 s' &= s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2
 \end{aligned} \tag{12}$$

以上のデータに従って(3)式を計算した。700 Kにおける値は $\Delta C_{\text{fit}} = 3.37 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $\Delta C_{\text{calc}} = 2.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。この計算でも断熱スティッフネスと等温スティッフネスの相違を(4)式にしたがって取り入れた。

8. 結果の考察

ハロゲン化アルカリに関する結果をまとめてFig.9に示す。またコランダムの結果をFig.10に示す。これらの図において横軸は温度、縦軸は $C_p - C_v$ のフィッティングによる

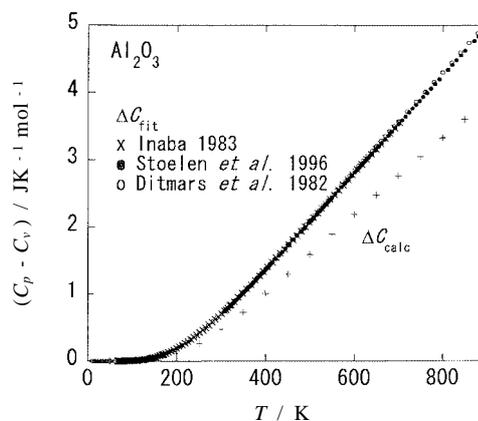


Fig.10 The $C_p - C_v$ values of corundum Al_2O_3 from the expansivity and stiffness (crosses) and from the analysis of C_p (open and closed circles and x's).

値と計算値である。Fig.9では縦軸の値は化合物ごとに1単位だけずらせてプロットした。両者の一致は概ねよいが、かなりずれるものもある。300 Kにおける差を(フィッティング値 - 計算値) / 計算値として示すとLiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsClについてそれぞれ - 27%, - 2%, 12%, 8%, - 20%である。NaClについては全温度範囲でほぼ完全に一致する。またKClとRbClについても一致はかなりよい。しかしLiClとCsClについては大きい不一致がある。Table 1に計算結果の一部(300 Kの値)を示す。この表から、関係する諸物理量のアルカリ金属イオン依存性が見取れる。LiClはモル体積が小さいのであるが、イオンの数密度が大きいために熱膨張係数が大きく、その結果として、(8)式の値が比較的大きい。しかしフィッティングで決められた熱容量差はそれを反映していない。またCsClの熱容量差計算値が大きいのは主として熱膨張係数が大きいことによる。

コランダムについて不一致度((フィッティング値 - 計算値) / 計算値)は900 Kにおいて24%である。そしてLiClやCsClの場合とは逆にフィッティングのほうが大きい値となっている。

解析の上限温度300 KはLiClにとっては十分高温とはいえないが、CsClにとっては十分高温である。このことは、これらの物質について、計算値とフィッティングによる値の不一致の原因がフィッティングの温度範囲にあるのではないことが推測され、一つの可能性として以下のことが考えられる。上に述べたようにイオン質量比が1からずれる結晶では光学分枝が音響分枝から大きく分離して狭いバンドを作る。そのような分散曲線を成す系ではそれぞれの分

Table 1 Linear expansivity and stiffness at 300 K of alkali metal chlorides and the heat capacity difference $\Delta C = C_p - C_v$ calculated thereby, compared with those derived from the experimental values of the heat capacity.

$T = 300 \text{ K}$	$\alpha(T)/\text{K}^{-1}$	c_{11}/TPa	c_{12}/TPa	c_{44}/TPa	V_m	C_v	C_p	ΔC_{calc}	ΔC_{fit}
LiCl	$4.3810 \cdot 10^{-5}$	0.0482	0.0190	0.0247	$2.0410 \cdot 10^{-5}$	46.06	48.14	2.85	2.08
NaCl	$3.9610 \cdot 10^{-5}$	0.0185	0.0132	0.0127	$2.7010 \cdot 10^{-5}$	47.71	50.35	2.69	2.64
KCl	$3.6910 \cdot 10^{-5}$	0.0403	0.0065	0.0063	$3.7610 \cdot 10^{-5}$	48.40	51.06	2.34	2.66
RbCl	$3.6310 \cdot 10^{-5}$	0.0365	0.0067	0.0048	$4.3210 \cdot 10^{-5}$	48.92	51.55	2.44	2.64
CsCl	$4.6810 \cdot 10^{-5}$	0.0366	0.0088	0.0081	$4.2210 \cdot 10^{-5}$	49.08	52.36	4.12	3.28

$V_m = \text{molar volume in } \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$C_v, C_p, \Delta C_{\text{calc}}$ and ΔC_{fit} in $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$

枝に属するモードのグリュナイゼン係数がかなり異なるであろう。現在の解析法は全体の平均を一つのパラメーターで表わすので、NaCl, KCl, RbClでは比較的良好一致し、LiClとCsClでは一致しないことになるのかもしれない。コランダムについては状態方程式の研究が行われているので、 $C_p - C_v$ との関係もその方面から論じられるであろう。³⁴⁾

9. 結 論

$C_p - C_v$ と差や熱膨張やスティッフネスの温度依存性は格子振動の弱い非調和性由来する。このような非調和性は極低温における結晶の熱膨張を通して研究され、また地球深部や惑星内部の高温高圧における固体の熱力学的性質にとって重要であり且つ興味深い問題である。^{34,35)} 熱測定分野では経験的な方法によって、調和性からのずれに関連する量が導かれることが熱容量解析で知られていた。本稿ではそのように経験的に得られていた量と、それとは独立に決められた熱力学的量との比較を行い、対応関係があることを示した。両者がよく一致する系とそうでない系があるが、熱容量の解析による値は、よい実験データがあれば比較的簡単に導きだせるという利点がある。また得られた結果は解析の途中に入る仮定にあまり依存しない。その一意性についてもある程度チェックすることができる。しかしこの解析法の基礎になっている式 $C_p - C_v = AC_p^2T$ は非調和性を準調和近似でただ一つのパラメーターで表現している。これは強い制約となっているはずである。上で示したように、熱膨張係数に関して全温度範囲を一つのグリュナイゼン定数で表現することはできず、もう一つのフィッティングパラメーター（(9)式では B_2 で表わした）が必要である（Fig.1）。今後の方向として、できれば未定パラメーターを増やすことなくこの(5)式を拡張することが望まれる。

付録 デバイの熱容量関数と内部エネルギー関数の表示式

デバイの熱容量関数は標準的な熱力学の書物に数表として与えられているがコンピューターで利用するには、近似数式で表現することが望ましい。この論文で用いた表現を以下に示す。温度領域を三つに分けて、それぞれに合う短い関数形を次のように定めた。

$$\begin{aligned} \text{領域 } \Theta_D/T > 16, \\ \text{Deb}(\Theta_D/T) = 77.927(T/\Theta_D)^3 \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

$$\begin{aligned} \text{領域 } 16 \leq \Theta_D/T < 6.7, \\ \text{Deb}(\Theta_D/T) = 0.59522(1 + (((\Theta_D/T) - 0.86335)/4.7573)^{2.9489}) \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

$$\begin{aligned} \text{領域 } 6.7 \leq \Theta_D/T, \\ \text{Deb}(\Theta_D/T) = \\ 0.62663 \exp(-((\Theta_D/T)/3.5621)^{1.9922}) + \\ 0.37341/(1 + ((\Theta_D/T)/6.8099)^{3.5919}) \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

これらの式は高温極限において1となるように規格化されている。したがってこれらの式で計算される値に $3R$ を乗じると標準的なデバイ熱容量の値が得られる。

またいくつかの場合に体積やスティッフネスの温度依存性はデバイモデルの内部エネルギー $U_{\text{deb}}(\Theta_D/T)$ で近似した。そのとき用いた式は以下のとおりである。これらの表示は温度との比が高温において1に近づくように規格化されている。

$$\begin{aligned} \text{領域 } \Theta_D/T > 16, \\ (1/T)U_{\text{Deb}}(\Theta_D/T) = 19.482(T/\Theta_D)^3 \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

$$\begin{aligned} \text{領域 } 16 \leq \Theta_D/T < 10, \\ (1/T)U_{\text{Deb}}(\Theta_D/T) = \\ 0.0021152 - 0.090043(T/\Theta_D) + \\ 1.2815(T/\Theta_D)^2 + 13.375(T/\Theta_D)^3 \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

領域 10 $\Theta_D/T > 6$,

$$(1/T)U_{\text{Deb}}(\Theta_D/T) =$$

$$0.03233 - 0.94698(T/\Theta_D) + 9.4533(T/\Theta_D)^2 - 12.850(T/\Theta_D)^3 \quad (\text{A6})$$

領域 6 $\Theta_D/T > 3$,

$$(1/T)U_{\text{Deb}}(\Theta_D/T) =$$

$$0.034908 - 0.022415(T/\Theta_D) + 5.4209(T/\Theta_D)^2 - 7.4685(T/\Theta_D)^3 \quad (\text{A7})$$

領域 3 Θ_D/T ,

$$(1/T)U_{\text{Deb}}(\Theta_D/T) =$$

$$1.2267\exp(-(\Theta_D/T)/2.1176) - 0.24352\exp(-2(\Theta_D/T)/2.1176) + 0.01663\exp(-3(\Theta_D/T)/2.1176) \quad (\text{A8})$$

文 献

- 1) 阿竹 徹, 熱測定 **28**, 167-174 (2001).
- 2) 齋藤一弥, 熱測定 **28**, 200-209 (2001).
- 3) T. H. K. Barron and R. W. Munn, *J. Phys. C*, **1**, 1-10 (1968).
- 4) D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York (1972).
- 5) D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, p.26 (1972).
- 6) T. Rubin, H. L. Johnston, and H. W. Altman, *J. Phys. Chem.* **65**, 65-68 (1961).
- 7) G. K. White, *Proc. Roy. Soc.* **A286**, 204-217 (1965).
- 8) B. Yates and C. H. Panter, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 373-382 (1962).
- 9) G. K. White and J. G. Collins, *Proc. Roy. Soc.* **A333**, 237-259 (1973).
- 10) P. P. M. Meincke and G. M. Graham, *Canad. J. Phys.* **43**, 1853-1866 (1965).
- 11) D. A. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3841-3843 (1960).
- 12) J. E. Rapp and H. D. Merchant, *J. Appl. Phys.* **44**, 3919-3923 (1973).
- 13) B. J. Marshall, D. O. Pederson, and G. G. Dorris, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1061-1067 (1967).
- 14) J. T. Lewis, A. Lehoczy, and C. V. Briscoe, *Phys. Rev.* **161**, 877-887 (1967).
- 15) K. Clusius, J. Goldman, and A. Perlick, *Z. Naturforsch.* **4a**, 424-430 (1949).
- 16) T. H. K. Barron, A. J. Leadbetter, and J. A. Morrison, *Proc. Roy. Soc.* **A279**, 62-71 (1964); **A289**, 440 (1974).
- 17) T. H. K. Barron, W. T. Berg, and J. A. Morrison, *Proc. Roy. Soc.* **A242**, 478-492 (1957).
- 18) P. G. Strelkov, E. S. Itskevich, V. N. Kostryukov, and G. G. Mirskaya, *Zhur. Fiz. Khim.* **28**, 645-649 (1954).
- 19) M. H. Norwood and C. V. Briscoe, *Phys. Rev.* **112**, 45-48 (1958).
- 20) A. J. Kirkham and B. Yates, *Cryogenics*, 381-385 (1968).
- 21) R. F. Cooper and B. Yates, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**, L113-L117 (1971).
- 22) A. R. Taylor, T. E. Gardener, and D. E. Smith, *US. Bur. Mines*, RI-6157, 1-7 (1963).
- 23) A. C. Bailey and B. Yates, *Phil. Mag.* **16**, 1241-1248 (1967).
- 24) O. D. Slagle and H. A. McKinstry, *J. Appl. Phys.* **38**, 451-458 (1967).
- 25) G. R. Barsch and Z. P. Chang, *Phys. Stat. Solidi* **19**, 139-151 (1967).
- 26) T. Matsuo, K. Kohno, A. Inaba, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *J. Chem. Phys.* **108**, 9809-9816 (1998).
- 27) F. Groenvold, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1695-1713 (1967).
- 28) D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, and G. Bernstein, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (USA)* **87**, 159-165 (1982).
- 29) A. Inaba, *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 1137-1143 (1983).
- 30) S. Stoelen, R. Gloeckener, and F. Groenvold, *J. Chem. Thermodyn.* **28**, 1263-1281 (1996).
- 31) J. B. Wachtman Jr., T. G. Scuderi, and G. W. Cleek, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 319-323 (1962).
- 32) W. E. Tefft, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (USA)* **70A**, 277-280 (1966).
- 33) R. Sabbah, An Xu-Wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leito, M. V. Roux, and L. A. Torres, *Thermochim. Acta* **331**, 93-204 (1999).
- 34) J. Hama and K. Suito, *Phys. Chem. Minerals* **28**, 258-267 (2001).
- 35) G. Fiquet, P. Richet, and G. Montagnac, *Phys. Chem. Minerals* **27**, 103-111 (1999).

要 旨

LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl および Al₂O₃ (コランダム) について熱容量 C_p のデータを最小二乗法にもとづく方法によって解析し, 定積熱容量を推定した。この解析法は格子振動スペクトルの大勢を中低温領域で決め, 高温領

域において調和振動子熱容量を超える部分から熱容量差を決定するものである。また熱膨張係数とスティッフネスの文献データを用いて、定圧熱容量と定積熱容量の差を計算した。300 Kまでの範囲で、NaCl, KCl, RbClについて計算値は C_p の解析による値と約10%の範囲に一致したが、LiClとCsClについては熱膨張係数とスティッフネスにもとづく値の方が20~30%大きい結果が得られた。コランダムについては900 Kまでのデータを用いて、 C_p からの値が約25%だけ大きいことを見出した。またコランダムの熱容量データの解析から高温領域(1800~2250 K)の値について得られる知見を論じた。

松尾隆祐 Takasuke Matsuo
大阪大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5396, FAX. 06-6850-5397, e-mail: matsuo@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 固体の熱物性, 物性物理化学
趣味: 英会話, サイクリング

田中伸樹 Nobuki Tanaka
大阪大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5399, FAX. 06-6850-5397, e-mail: ntanaka@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 物性物理化学, 熱測定および中性子散乱
趣味: 読書

山室 修 Osamu Yamamuro
大阪大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5399, FAX. 06-6850-5397, e-mail: yamamuro@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 物性物理化学, 熱測定および中性子散乱
趣味: テニス

稲葉 章 Akira Inaba
大阪大学大学院理学研究科化学専攻および分子熱力学研究センター, Dept. of Chemistry and Research Center for Molecular Thermodynamics, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5398, FAX. 06-6850-5397, e-mail: inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 凝縮系の物理化学, 表面科学
趣味: 写真