

結晶の定圧熱容量と定積熱容量

熱力学の面白さのひとつは、温度とそれ以外の変数がエントロピーを通してどのように関係するかということにある。別項で紹介した輪ゴムにおける力学-熱量効果（「ゴム弾性を統計熱力学の講義に使う」参照）はその一例であるが、このページでは定圧熱容量と定積熱容量の差を取り上げたい。

ハロゲン化アルカリなどの結晶は調和振動子系としてよく理解されると普通は考えられているが、300 K での熱容量は Dulong-Petit の値を超えているので、それ以上のことを考えなければならない。またコランダム Al_2O_3 は非常に硬い結晶であるが、2200 K の高温ではその熱容量は古典値 $15R = 124.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を 10% も超えていて、調和振動子近似では不十分である。そこで古典値を超えるところを $C_p - C_v$ と見なして解析を試みた。

$C_p - C_v$ は熱容量における補正項であるから、それ自体を考察するのは生産的でないと長年考えてきたが、便利なソフトウェアのおかげで $C_p - C_v$ を二つの方法で独立に決定できるようになったので、それらを比較する。その一つは熱力学関係式による方法で、結晶の熱膨張率とスティッフネスから $C_p - C_v$ を計算する。必要な実験データは文献値を用いる。

もう一つは熱容量の解析による方法である。相転移の研究においては、熱容量のベースラインを決めることが重要で、そのために発展させた方法をここで利用する。

振動熱容量は次式で表現できるとし、実験値と比較して最適パラメーター値を決定する。

$$C_p = C(\text{harm}) + AC_p^2 T \quad (1)$$

$C(\text{harm})$ は調和振動子系の熱容量で、その中にいくつかのデバイ温度とアインシュタイン温度を未知パラメーターとして含む式である。第2項は $C_p - C_v$ を表し、 A は未知パラメーターである。この式の由来は、一般式

$$C_p - C_v = VT \sum_{i,j} \alpha_i c_{ij} \alpha_j \quad (2)$$

においてスティッフネス c_{ij} はあまり温度によらないことと、熱膨張係数成分 α_i はおよそ熱容

量に比例することにある。

デバイ関数とアインシュタイン関数の組み合わせにはある程度の任意性があるが、振動自由度の数は常に原子数の3倍とすることが必要である。NaCl のデータに(1)式を適用した結果を Fig. 1 に示す。実験データは単結晶を用いて当研究室で測定した結果である。

次に(2)式による値を計算する。等軸結晶であるから単純な計算であるが、熱膨張率とスティッフネスの文献データを補間する式が必要である。熱膨張係数はデバイ関数を拡張した式で、また、スティッフネス (c_{11} , c_{12} , c_{44}) はデバイの内部エネルギー式でよく再現された。このようにして得られた2通りの $C_p - C_v$ を Fig. 2 にプロットした。両者は非常によく一致する。他のアルカリ金属塩化物について同様の計算を行い、Fig. 3 に示す結果を得た。

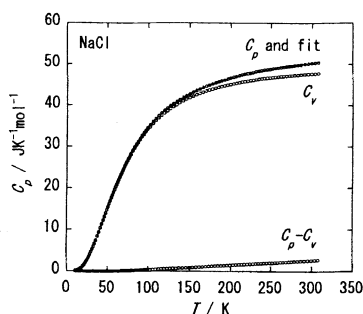


Fig. 1. The heat capacity $C_p(T)$ of NaCl. The best-fit 4-parameter representation, derived C_v and $C_p - C_v$ are shown.

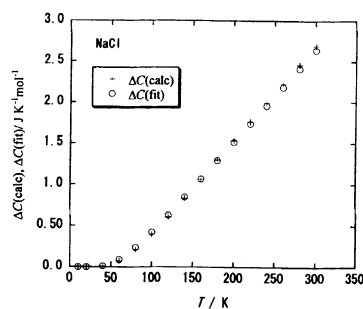


Fig. 2. $C_p - C_v$ of sodium chloride from the expansivity and stiffness and from the analysis of the heat capacity

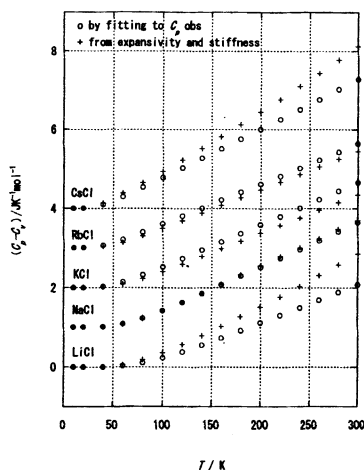


Fig. 3. $C_p - C_v$ of the alkali metal chlorides from the expansivity and stiffness (crosses) and from the analysis of C_p (circles). For the sake of clarity the curves for different substances are shifted upwards successively by one unit.

コランダムは三方晶系に属するので、熱膨張に異方性があり、またスティッフネステンソルも多くの成分を持つが、それらの温度依存性について実験データがある。したがって(2)式による計算値が求められる。

異方性結晶の $C_p - C_v$ は等方性の場合より複雑である。静水圧によって体積を一定に保つことができ、また結晶の外形を合同に保つよう異方的力をかけることもできるからである。(2)式で計算される $C_p - C_v$ は熱膨張率とスティッフネスを測定するときの方法によって、意味が変わるが、普通は等方的圧力下の C_v に関するものと考えてよいであろう。他方(1)式による $C_p - C_v$ は全温度範囲にわたって同じ調和振動子の集まりであるような温度変化を考えているので、合同形結晶の C_v 、それもゼロ K の体積を保つ C_v に関する値と考えてよいであろう。文献値を(1)式にしたがって解析した結果を

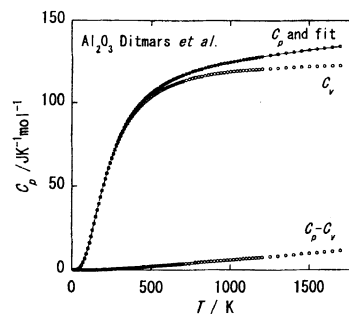


Fig. 4. The heat capacity of corundum Al_2O_3 and its decomposition into C_p and C_v .

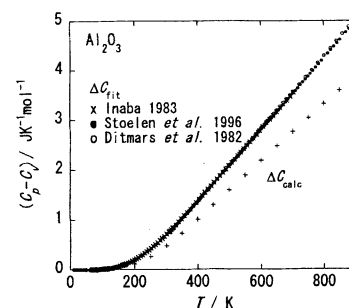


Fig. 5. $C_p - C_v$ of corundum Al_2O_3 from the expansivity and stiffness (crosses) and from the analysis of C_p (open and closed circles and plus signs).

Fig. 4 に示した。また $C_p - C_v$ の温度依存性を Fig. 5 に示す。

熱容量のフィッティングによる $C_p - C_v$ と力学的性質による計算値はよく一致する物質とそうでない物質がある。一致のよくないものについては $AC_p^2 T$ より適切な補正項の形があるのかもしれない。異方性結晶について C_v の意味の違いからくる効果は不明である。

(田中伸樹, 松尾隆祐)

発表

松尾隆祐, 田中伸樹, 山室修, 稲葉章, 熱測定 29, 152 (2002).

Constant Pressure and Constant Volume Heat Capacities of Crystals

-Analysis of the Heat Capacities of Alkali Metal Chlorides and Corundum-

$C_p - C_v$ values of five alkali metal chloride crystals and corundum are determined by analysis of experimental heat capacity data and by the thermodynamic relation involving expansivity and stiffness. The agreement between the two is excellent (ca.1%) to fair (25%) depending on the substance.

(by N. Tanaka & T. Matsuo)