

複雑な結晶のデバイ温度 — 臭素酸コバルト (II) 6 水和物の低温熱容量 —

低温熱容量を測定してその結果を解析し、様々な結論を導き出すことがこれまで多くの物質について行われていますが、その基本は常に熱容量実験値を正常部分と異常部分に分けることができるという仮定です。大抵の場合正常部分とは格子振動と分子振動からくる振動の熱容量であり、異常部分は相転移やガラス転移に関係する分子配向やスピンの寄与です。この仮定が正しいか否かは議論のあるところですが、ここでは正しいものとして話をします。さて正常部分は通常あまり興味ある事柄を含まないと見なされ、ベースラインやバックグラウンドなどと呼ばれます。たしかに調和振動子の熱力学的性質はよく理解され、したがって実験からそれについて何か新しいことが言えるとはあまり期待できません。しかし、実測の熱容量に占める正常部分の割合が、目的とする異常部分に比べて非常に大きいことがしばしばあり、そのような場合には正常部分の見積りにおける不確かさが、本来興味の対象である異常部分の大きさの実験値に大きい影響を与えます。そこで正常部分の計算が大きい意味をもつことになります。この問題はあまりにも厄介なために、論文を書く場合に逆に厄介な問題とならないというパラドシカルなことになっています。つまりレフェリーにも決定的な考えがないので著者の解析に任せるのがベストだということになるらしく、実際、この分野で永年経験を積まれた研究者によりますと、ベースラインの決定方法についてレフェリーからコメントがついたことはないそうです。

しかし、できれば熱容量正常部分を正確に分離したいと皆考えていますから、様々の試みがあります。単純に異常部分の高温側と低温側を温度の多項式で補間するのも役に立ちます。論文にそれが与えられていると、著者の採用したベースラインが読者に正確につたえられるからです。もう少し理論的なのは調和振動子の熱容量式を利用する方法で、それには振動数分布関数の値を未知パラメーターとする方法と特性振動数を

未知パラメーターとする方法があります。後者は非線型のフィッティングをしなければならない点で面倒ですが、分子結晶などで分散関係が単純な場合には解析結果に比較的単純に意味が付けられるという利点があります。そこで表題の物質 $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ について熱容量を測定し、その結果をデバイとアインシュタインの熱容量式および熱膨張の効果の和として表現し、後者の方法で解析しました。この結晶は多数の原子からなっていますが、ヘキサアクアイオンも臭素酸イオンも、さらに水分子も全て等価であり、しかも単純立方格子をなしています。また分子配置は秩序状態にあります。そのうえ弾性定数の完全な組が測定されているという例外的な物質です (Haussühl, *Z. Krist.* 192, 53 (1990))。

熱容量測定結果を図1に見られるように、予想通り温度の滑らかな関数です。調和振動子の集まりとして計算した結果は実験値を極めてよく再現し、また力学的性質ともよく合うことを以下に述べます。

この物質は化学式あたり81の振動自由度をもちますが、その多くは赤外とラマン分光のデータで振動数を決定することができ、未知パラメーターとして1つのデバイ温度と4つのアインシュタイン温度、そして熱膨張に関係する1つパラメーターの合計6つパラメーターが残りました。これらを熱容量実験値との比較で決めるとき、一般に温度領域によって最適パラメーター値が変わります。そこでフィッティングに使うデータの高温限を変えて最適デバイ温度を計算しました。その結果を図2に与えました。データの低温限は12 Kです。このようにデバイ温度はデータ領域を変えてもあまり変わらないという好ましい結果になりました。フィッティングは極めてよく、計算値は図1に示したプロットの丸のなかに収まってしまいます。デバイ温度ではデータの上限を230 Kとするあたりで一定値からすこしずれますがこれについては、モデル関数の

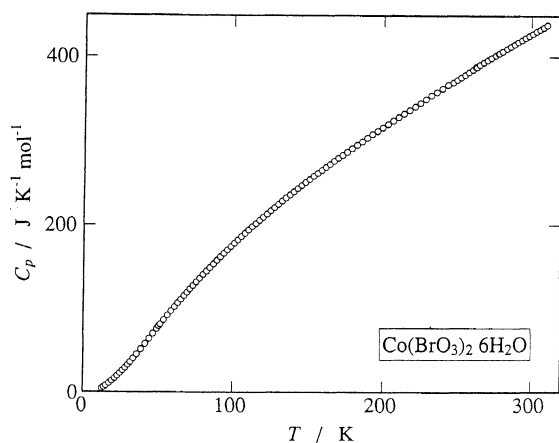


Fig.1 Molar heat capacity of cobalt (II) bromate hexahydrate.

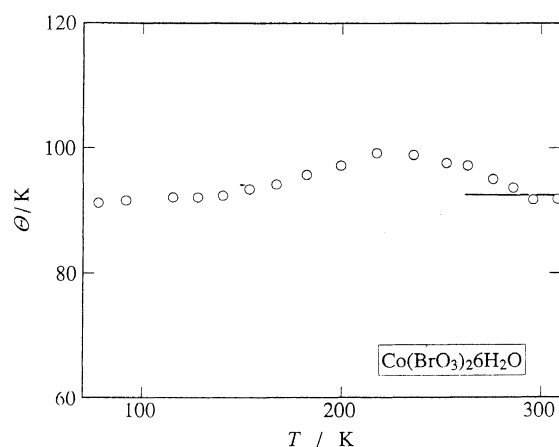


Fig.2 Debye temperature of cobalt (II) bromate hexahydrate from the heat capacity (circles) and elastic constants (horizontal bar).

不完全性や実験値の誤差などの可能性以上のことはわかりません。

デバイ温度 θ_D は音速 C_l (縦波) と C_t (横波) を用いて次式で与えられます。

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{9N_0}{4\pi V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{C_l}\right)^3 + \left(\frac{2}{C_t}\right)^3} \right]^{1/3}$$

h と k はボルツマン、プランク定数、 N_0/V は格子振動する単位 (原子、分子) の数密度です。これは普通デバイモデルが使われる金属などの単原子格子ならば自明な量ですが、いまの場合にはすこし興味があります。弾性定数 c_{11} と c_{44} から音速 C_l と C_t を決め、次いでデバイ温度を計算するとき、 N_0/V を数える単位として個々のイオン、化学単位、単純立方格子単位胞という3つの可能性があります。これら3つの場合に対応してデバイ温度の計算値は134 K、93 K および59 K となり、実験値との比較から化学単

位を基準にして数えるのがよいことがわかります。音速は分散関係の微係数で決まるわけですが、上の結果はその分散関係を最短波長0.652 nm で打ち切るべきことを意味します (これは1化学単位を含む立方体の辺の長さです)。また $C_p - C_v = AC_p^2 T$ に含まれる係数 A は熱容量から $2 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ J}^{-1} \text{ mol}$ と得られましたが、熱膨張係数と弾性定数からの値 $(3.48 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ J}^{-1} \text{ mol}$ と一致しました。この項は熱データにとって補正項なので正確に決めにくく、その結果誤差が大きくなっています。

弾性定数や熱膨張係数が正確に決められた物質はあまり数多くなく、ここで取り上げた結晶は、そのうえ立方晶系に属するという例外的に幸運な場合です。力学的、分光学的および熱的性質がよく整合するという上の結果は、他の物質についても同様の解析法が使えることを意味すると考えられます。(木南信之、松尾隆祐)