

§ 12 固体結晶の熱容量と Debye モデル

エネルギー等分配則では、低温での固体の熱容量（比熱）が 0 に接近する事實を説明できない。空洞輻射と同じように、この実験事実は、Planck(1900)の量子論を基に、Einstein (1907)が初めて説明することに成功した（§ 6-2-4）。しかし、Einstein (1907)の式では、温度低下に伴う熱容量の低下は、実験結果よりやや急激であることが判った。Debye(1912)は、Einstein (1907)が仮定した「結晶は同一の調和振動子からできている」との条件を取り除き、単原子結晶を弾性体で近似し、許される弾性波の振動数分布と量子論から定積熱容量 C_v を与える式を導いた。Debye のモデルは単原子結晶に対するものであるが、実は化合物結晶にも適用出来る。

12-1) 固体結晶における振動数分布と Debye モデル

結晶をつくる原子や分子は、その釣り合い位置（平衡位置）付近で熱振動している。規則的な結晶格子をつくる原子や分子の振動現象は格子振動(lattice vibration)と呼ばれ、これを扱う一般理論として「格子動力学 (Lattice dynamics)」^{4 1, 7 1)} がある。しかし、ここでは、金属結晶やダイヤモンドに代表される一種類の原子からなる結晶を取り扱う Debye モデルについて述べる。Debye モデルと格子振動の考え方との連関性は § 12-3 で触れる。

3 次元結晶が n 個の原子を含んでいれば、振動も 3 次元的に起こるので、 $3n$ 個の同一振動数 ν の調和振動子が独立に運動すると考えるのが、Einstein (1907) のモデルであった（§ 6-2-4）。このモデルは高温での固体の熱容量に対する Dulong-Petits 則を説明するとともに、低温では熱容量が次第に低下し、絶対 0 度では固体の熱容量も 0 となることも示すことが出来た。しかし、低温での単純結晶の熱容量測定結果によれば、固体の熱容量は絶対温度の 3 乗に比例する（図 12-2）。Einstein のモデルがこれを的確に再現する訳ではない。温度低下にともなう熱容量の低下は実験結果よりやや急激である（図 12-1）。

図 12-1 は、銀の定積熱容量のデータを示している。Einstein モデルによる値は

低温で実験値をやや下廻る。これから説明する Debye モデルに依る値は全範囲で実験値を再現する。

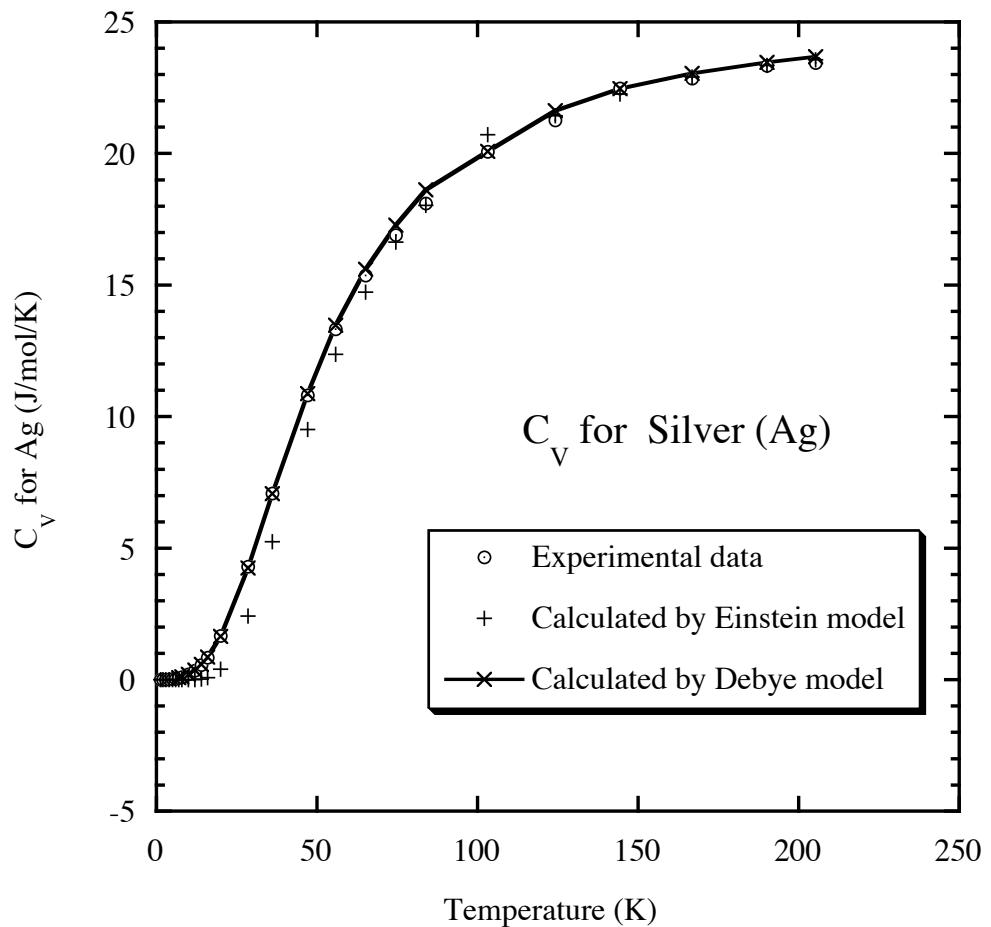


図 12-1. 低温-常温での銀の定積熱容量の実験値とアインシュタイン・モデルとデバイ・モデルに依る計算値との比較. Kittel^{4,9)} の第二版(1956)に掲載されている数値データをプロットしている。

また、図 12-2 は、温度範囲が 1.35K から 10K のデータを $T^3/1000$ に対してプロットした結果を示している。これらのデータは図 12-1 では、原点付近にかたまって分布するが、この低温領域では確かに、 C_V は絶対温度の 3 乗に比例する（ここでは金属の伝導自由電子の小さな寄与は無視している。この問題は § 15-3 で述べる）。

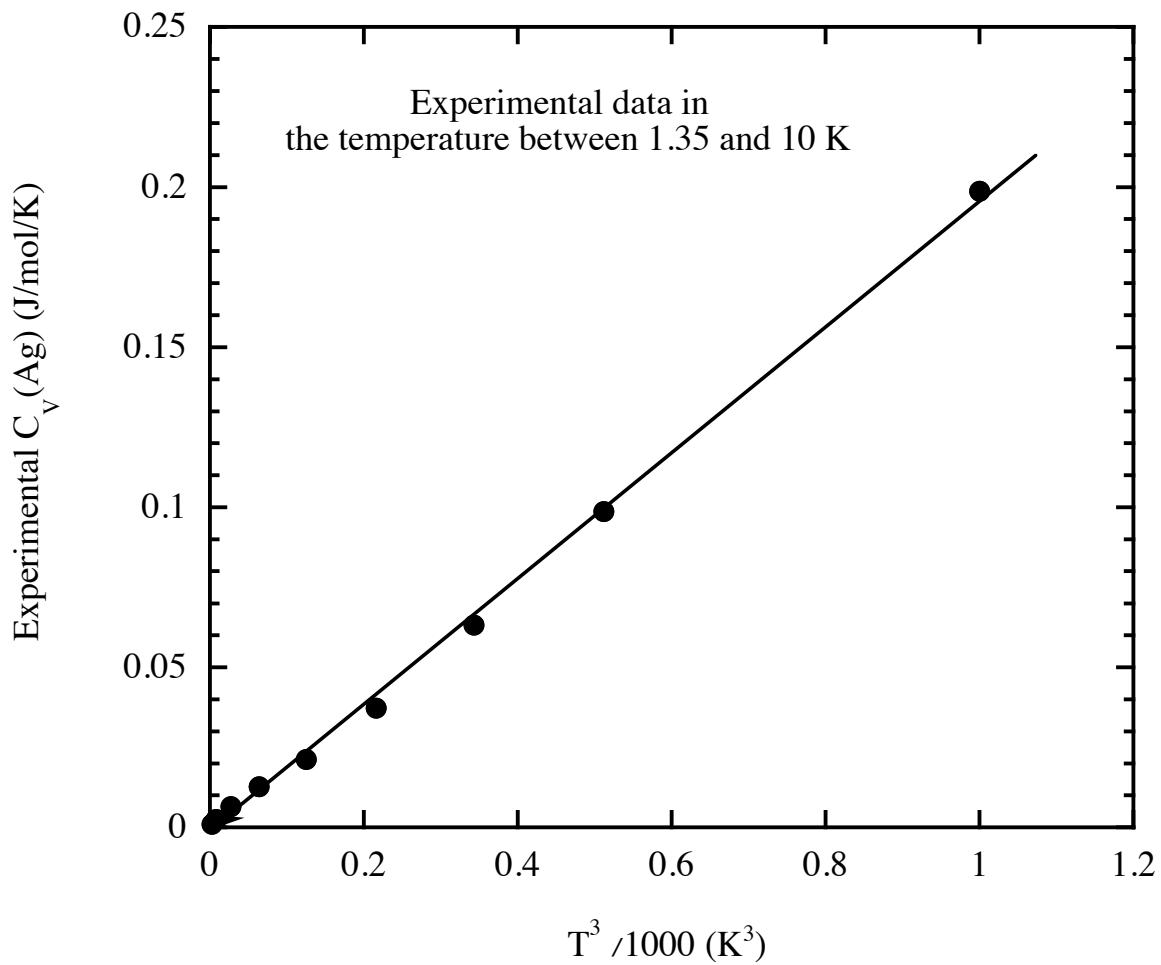


図 12-2. 低温領域 (1-10K) で、絶対温度の 3 乗に比例する銀の C_V 実験値.

このように、Einstein のモデルでは満足出来ない状況がある。Debye(1912)はそのような問題を解決した。Einstein モデルでは「同一振動数 ν の調和振動子が $3n$ 個集まり、これらが独立に運動する」と考えるが、これはかなり大胆な仮定である。ある原子が平衡位置から変位すれば、隣り合う原子はその影響を受ける。その結果、原子の変位は結晶内を波動となって伝播する。だから本来は、連成振動子系と考えねばならない。「格子動力学 (Lattice dynamics)」ではこのように取り扱う。しかし、

格子動力学のように厳格な扱い方ではなく、 Debye(1912)は、 弹性体による近似的取り扱い方を提案した。

結晶内を伝播する波動、特に波長の長い波は弹性体としての波動である。従って、結晶格子における原子の運動を正確に扱う代わりに、弹性体の振動を考える。固体結晶が n 個原子からなるとすると、結晶全体の並進と回転の自由度は 6 であるから、巨視的結晶の振動の自由度は $3n-6 \approx 3n$ である。一方、波長が結晶の最隣接原子間距離より短くなるような大きな振動数成分は、原子論的には全て無視できる。結晶中の原子の振動としては意味がないからである。即ち、ある限界の振動数より大きな振動数の固有振動は無視できるはずであり、これは振動数の分布に重要な制約を与える。

§ 11-4)と付録 8 で述べたように、 x, y, z 方向の長さが L である立方体に対して、周期的境界条件を課した時、許される全ての平面波の個数 N は、

$$N = \frac{4\pi}{3}(L/\lambda)^3 = \frac{4\pi}{3}(L\nu/c)^3 = \frac{4\pi}{3}(\nu/c)^3 V \quad (\text{A8-23})$$

である。これは、許される平面波の波数ベクトル \mathbf{k} の総数であり、これが(A8-23)で与えられる。しかし、弹性体内部を波数ベクトル \mathbf{k} の平面波が伝播する場合、一つの縦波(longitudinal wave, 波の進行方向に変位を生じる波)と二つの横波(transverse wave, 波の進行方向に垂直な二方向に変位を生じる波)が存在する。§ 11 で議論した電磁波は横波で、二方向の偏りが許されることから、(A8-23)の右辺を 2 倍した結果

$$N = \frac{8\pi}{3}(\nu/c)^3 V \quad \S 11(4-7)$$

を使用した。弹性体の内部を伝わる縦波と横波の伝播速度は、等方的な弹性体の場合、それぞれ、

$$c_l = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho_m}, \quad c_t = \sqrt{\mu/\rho_m}$$

である。 λ, μ は等方的弹性体に対するラメ(Lamé)の定数で、 μ は剛性率、 ρ_m はその等方的弹性体の密度である。このように、等方的弹性体であっても縦波と横波

の伝播速度は異なるので、単純に(A8-23)の右辺を3倍することは出来ない。そこで、(A8-23)を二つの横波と一つ縦波のそれぞれに適用して、次のように表現する。

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi V}{3} \left[\frac{1}{(c_l)^3} + \frac{2}{(c_t)^3} \right] \nu^3 = 4\pi V \left[\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{(c_l)^3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(c_t)^3} \right] \nu^3 \\ &= 4\pi V \cdot \frac{\nu^3}{(\bar{c})^3} \end{aligned} \quad (1)$$

異なる縦波の伝播速度 c_l と横波の伝播速度 c_t は、以下の形で平均化し、平均伝播速度値 \bar{c} に置き換えている。

$$\frac{1}{(\bar{c})^3} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{(c_l)^3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(c_t)^3} \quad (2)$$

従って、(1)右辺は、(A8-23)右辺を3倍して、 $c \rightarrow \bar{c}$ と置き換えた結果に相当している。即ち、許される各波数ベクトル \mathbf{k} に対し、3方向の変位の偏りを認め、等方的な伝播速度を仮定する。

単位振動数当たりに含まれる波の個数を $\rho(\nu)$ とすると、これは(1)の両辺を ν で微分したものである。

$$\rho(\nu) = \frac{dN}{d\nu} = 12\pi V \cdot \frac{\nu^2}{\bar{c}^3} \quad (3)$$

この $\rho(\nu)$ は ν^2 に比例し、放物線型の振動数分布である。ある限界を超える振動数を全て無視するとは、(3)において、 $\nu > \nu_m$ に対して $\rho(\nu) = 0$ とすることである。図 12-3 はこのような振動数分布を模式的に示す。

振動数分布を積分したものは振動の全自由度に一致しなければならないから、

$$\int_{\nu=0}^{\nu_m} \rho(\nu) d\nu = \int_{\nu=0}^{\nu_m} 12\pi V \cdot \frac{\nu^2}{(\bar{c})^3} d\nu = 3n - 6 \approx 3n \quad (4)$$

となる。この条件より、

$$4\pi V \cdot \left[\frac{(\nu_m)^3}{(\bar{c})^3} \right] = 3n \quad (5)$$

が成立する。これは、(1)で $\nu = \nu_m, N = 3n$ とした結果である。これより、許される最大の振動数 ν_m は、

$$\nu_D \equiv \nu_m = \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{1/3} \cdot \bar{c} \quad (6)$$

である。この最大振動数は、Debye の切断振動数 (cut-off frequency, ν_D) と呼ばれる。 (6) から判るように、 ν_D は(2)による弾性波の伝播速度の平均値と、弾性体内の粒子密度により決まる。

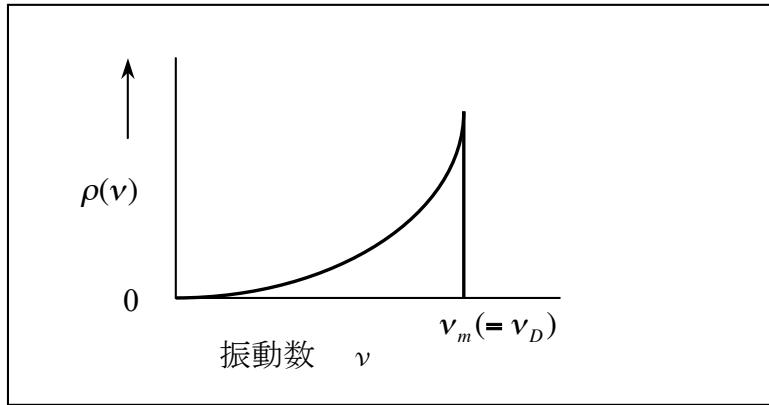


図 12-3. Debye モデルにおける振動数分布

(6)を(3)に代入すると、図 12-3 に示す Debye モデルにおける振動数分布は

$$\begin{aligned} \rho(\nu) &= \frac{9n}{(\nu_D)^3} \cdot \nu^2 && (0 \leq \nu \leq \nu_D) \\ &= 0 && (\nu_D < \nu) \end{aligned} \quad (3')$$

である。

12-2) Debye モデルによる固体の内部エネルギーと熱容量

結晶全体でのエネルギー(内部エネルギー)は、調和振動子のエネルギー $\frac{1}{2}h\nu + h\nu/[e^{h\nu/k_B T} - 1]$ を振動数分布 $\rho(\nu)$ を重みとして、振動数 $\nu = 0$ から最大振動数 ν_D までを足し合わせればよい。即ち、積分すれば良い：

$$\begin{aligned}
U &= \int_{v=0}^{v_D} \left[\frac{1}{2} h v + \frac{h v}{e^{hv/k_B T} - 1} \right] \cdot \rho(v) dv \\
&= \int_{v=0}^{v_D} \left[\frac{1}{2} h v + \frac{h v}{e^{hv/k_B T} - 1} \right] \cdot 12\pi V \cdot \frac{v^2}{(\bar{c})^3} dv
\end{aligned} \tag{7}$$

正準分配関数から U などの熱力学量を導く議論は § 12-4 で改めて述べるが, U の場合は(7)と同じ結果を与える. 零点エネルギーに由来する第一項(U_0)と第二項(U')に分けて考えると, 第一項は

$$U_0 = \frac{9}{8} n h v_D \tag{8}$$

となる. 第二項は,

$$\begin{aligned}
U' &= \int_{v=0}^{v_D} \left[\frac{h v}{e^{hv/k_B T} - 1} \right] \cdot 12\pi V \cdot \frac{v^2}{(\bar{c})^3} dv \\
&= \frac{12\pi V h}{(\bar{c})^3} \int_{v=0}^{v_D} \left[\frac{v^3}{e^{hv/k_B T} - 1} \right] dv = \frac{9 n h}{(v_D)^3} \int_{v=0}^{v_D} \left[\frac{v^3}{e^{hv/k_B T} - 1} \right] dv
\end{aligned}$$

となる. ここで, Debye の特性温度 $\theta_D \equiv h v_D / k_B$ と $\frac{h v}{k_B T} \equiv x$ を使うと,

$$U' = \frac{9 n h}{(v_D)^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \cdot \int_0^{h v_D / k_B T} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) dx = \frac{9 n k_B T^4}{(\theta_D)^3} \cdot \int_0^{\theta_D / T} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) dx \tag{9}$$

である. (8)と(9)の和は,

$$U = \frac{9}{8} n k_B \theta_D + 3 n k_B T \cdot D(\theta_D / T) \tag{10}$$

となる. $D(x)$ は Debye 関数と呼ばれる積分関数で, 以下のように定義される:

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt \tag{11}$$

この値は数表⁵⁾¹⁾ にある. Debye 関数の値は $x \equiv \theta_D / T$ の値の大小により,

$$D(x) \approx 1 - (3/8)x + (1/20)x^2 - \dots, \quad x \ll 1 \quad (\text{高温近似}) \tag{12-1}$$

$$\approx \left(\frac{\pi^4}{5} \right) \left(\frac{1}{x^3} \right), \quad x \gg 1 \quad (\text{低温近似}) \tag{12-2}$$

と近似できる¹⁵⁾. 従って, 定積熱容量は $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ だから, (10) を T で微分すると,

$$C_V = 3nk_B \left\{ 4D(\theta_D/T) - \frac{3(\theta_D/T)}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right\} \quad (13)$$

が得られる. 高温及び低温での近似式は, それぞれ,

$$C_V \approx 3nk_B \left\{ 1 - \frac{1}{20} (\theta_D/T)^2 + \dots \right\}, \quad T \gg \theta_D \quad (14)$$

$$C_V \approx 3nk_B \left\{ \frac{4\pi^4}{5} (T/\theta_D)^3 \right\}, \quad T \ll \theta_D \quad (15)$$

となる. n は考察対象の单原子結晶に含まれる原子数なので, n が N_A (アボガドロ数)で 1 モル個ならば, $nk_B \rightarrow N_A k_B = R$ (ガス定数) となる.

(14)と(15)の結果によると, $\theta_D/T \rightarrow 0$ である高温では, Dulong-Petit 則となる. また, $T \rightarrow 0$ では $C_V \propto T^3$ であり, 低温領域での熱容量の実験結果も説明できることになった.

熱容量に対する Debye モデルの式(13)は, 低温側と高温側で実験事実を再現し, この二つの温度領域から内挿すべき中間の温度領域の熱容量の値を与える. さらに, 式(13)は (θ_D/T) のパラメーター値だけで決まるので, 横軸による温度を (T/θ_D) と Debye 特性温度でスケールした値にすれば, 热容量の値は物質によらず同一関数の一つの曲線上にプロットされる. これは相応状態の法則 (The law of corresponding states) が成立することを意味する. Debye モデルの熱容量式(13)がある一つの普遍的関係を表現していることが示唆される¹⁷⁾.

幾つかの单原子結晶に対する Debye の特性温度を表 12-1 に示す. 多くの单元素金属結晶の θ_D は $100 - 400K$ に入るものが多いので, 常温でも Dulong-Petit 則がほぼ成立する場合が多い. しかし, ダイヤモンドの θ_D は $2230K$ で例外的に大きい. 希ガス結晶の θ_D は $100K$ より小さい. それぞれの单原子結晶における結合の強さ, 密度の大小を反映した値である.

表 12-1. 単原子結晶の Debye の特性温度⁴⁹⁾

物質	Na	Mg	Al	Si	C	Ar
θ_D (K)	158	400	428	645	2230	92
物質	K	Ca	Ga	Ge	Se	Kr
θ_D (K)	91	230	320	374	90	72
物質	Rb	Sr	In	Sn	Te	Xe
θ_D (K)	56	147	108	200	153	64
物質	Sc	V	Cr	Fe	Ni	Zn
θ_D (K)	360	380	630	470	450	327

12-3) 化合物結晶にも適用できる Debye モデル

表 12-2 は、単純化合物の NaCl, KCl, 酸化物, 複合酸化物に Debye モデルをあてはめた結果を示している。(13)による熱容量の温度依存性から求めた Debye 特性温度と(2)と(6)の弾性波速度から求めた Debye 特性温度の両方の値を掲げてある。二つの方法による特性温度の値は概ね一致している。

表 12-2 の結果からすると、例えば、イオン性化合物 NaCl についても、单元素金属結晶に対する(13)を当てはめると、 θ_D は 280K となる。NaCl 結晶は、単原子金属結晶やダイヤモンドとは異なり、異なる二原子 (Na と Cl) のイオンを含むイオン性結晶である。熱振動に関する実験データや格子動力学の理論計算^{41), 71)} からすると、NaCl 型のイオン結晶は、図 12-1 に示すような単純な振動数分布をとならないことが判っている。しかし、Debye モデルをあてはめることで、NaCl 型結晶の熱容量の温度変化が再現できる。NaCl 型結晶のみならず Al₂O₃などを含む広汎な単純化合物の熱容量データにも Debye モデルを適用出来ることが知られている。表 12-2 は化合物結晶でも Debye モデルが使えることを示している。

表 12-2. NaCl, KCl, 酸化物, 複合酸化物の Debye の特性温度 (K)

物質	$\theta_D(\text{therm.})$	$\theta_D(\text{elastic})$	物質	$\theta_D(\text{therm.})$	$\theta_D(\text{elastic})$
NaCl	280		$\alpha\text{-SiO}_2$	470	572
KCl	227		TiO ₂	758	780.5
MgO	946	941	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		1029
CaO		654	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	660	641
ZnO		510	MgAl ₂ O ₄		887
BeO		1274	$\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$	780	760

Debye モデルは单原子結晶に対して提案されたものだから、多原子化合物の結晶に用いるのは不適切だと考えてしまうが、実はそうではない。非常に適切であるとは言えないにしても、Debye モデルは多原子化合物結晶にも応用できる。表 12-2 の結果は次のように理解できるからである：

- 1) 低温で励起される振動子成分は低振動数の弹性振動成分であり、Debye モデルの ν^2 に比例する振動数分布(図 12-3)は、これらの弹性振動成分(音響分岐成分)の振動数分布の特徴を的確に捉えている。
- 2) 高振動数成分は、低温では励起されないので、その振動数分布の状況がどのようなものであっても、低温熱容量の値とは直接的には結びつかない。
- 3) 一方、高温では、多くの振動数成分が励起されるので、振動数分布の細かな違いは重要ではなくなってしまう。図 12-2 には、Debye モデルと Einstein モデルでの振動数分布を模式的に描いている。Einstein モデルの振動数分布は δ 関数で表現されるので、Debye モデルが仮定する放物線型の振動数分布とは全く異なる。にもかかわらず、高温では Debye モデルも Einstein モデルも同じ古典論的値に収束する。即ち、高温の熱容量は細かな振動数分布の違いを反映しない。

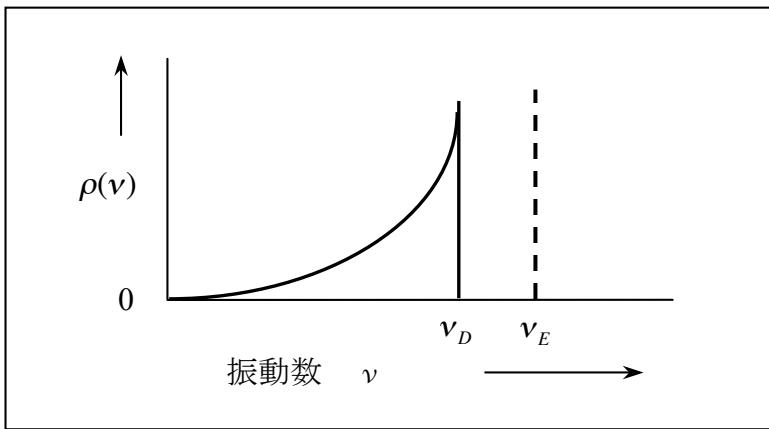


図 12-4. Debye モデルと Einstein モデル(破線)での振動数分布. 化合物結晶での音響分岐モードの振動数分布は Debye モデルで, 光学分岐モードの振動数分布は Einstein モデルの分布で, それぞれ, 考えることができる.

以上の理由から, Debye モデルは, 単原子結晶だけではなく, 化合物結晶にも用いることが出来る. そして, ν_D の値は, その化合物結晶での熱振動の現実を反映する値となっていると理解して良い.

格子動力学^{4 1), 7 1)} からすると, 二種類以上の原子 (イオン) を含む多原子化合物結晶では, 波数ベクトル $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限 (長波長の極限) で, 振動数 $\nu \rightarrow 0$ となる三つの弾性振動成分 (音響分岐モード) と振動数 $\nu \neq 0$ である成分 (光学分岐モード) が存在する. 赤外線吸収やラマン散乱の分光測定で得られる振動数は, $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限で $\nu \neq 0$ である光学分岐モードの振動数である. 従って, 光学分岐モードには Einstein モデルの δ 関数をあてはめ, 複数の光学分岐モードがあれば, その数だけの Einstein の特性振動数を持ち込めば良い. 一方, 音響分岐モードには Debye モデルをあてはめる(図 12-4). 一般に, 結晶の基本単位セルに n 個の原子 (イオン) が存在する時, 或る波数ベクトル \mathbf{k} を指定すると, 3 つの音響分岐モードと $(3n-3)$ 個の光学分岐モードが存在する. 結晶の 単位セルに 1 個の原子しかない場合は, $(3n-3)=0$ となるから, 光学分岐モードは存在しない. これは Debye モデルが仮定する状況に当る.

低温での熱容量が温度の関数として実験的に知られており、さらに、 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限での全ての光学分岐モード振動数の分光学的測定値が利用出来れば、音響分岐モードに対する ν_D は推定できる。筆者はこの考え方を α -SiO₂ に適用し、音響分岐モードの ν_D を推定したことがある^{7,2)}。このように、格子動力学の具体的計算を行うことなく、多原子化合物結晶の低温熱容量データと分光学的データから振動数分布を考慮することは可能である。しかし、化合物結晶の赤外線吸収やラマン分光のデータが部分的にしか利用できない場合や、全く利用出来ないこともある。そのような場合は上述の Debye モデルに基づく議論が重要となる。筆者は α -SiO₂ の格子動力学の計算も行ったが^{7,3)}、この種の計算は結晶構造やポテンシャルの個別条件に基づき、固有値問題を解く形で計算を進める必要がある。その為、広汎な化合物を調べるには適していない。

12-4) Debye モデルによる結晶固体の分配関数

Debye モデルによる結晶固体の分配関数 Z_D から、結晶の熱力学量をもとめてみよう。内部エネルギー U については、既に § 12-2 で求めているが、分配関数 Z_D から求めた訳ではない。1 個の調和振動子に対する正準分配関数は、§7-5-1 で示したように、 $\beta = 1/k_B T$, $\omega = 2\pi\nu$, $\hbar\omega = (h/2\pi) \cdot (2\pi\nu) = h\nu$ に留意して、

$$Z = \exp(-\beta\hbar\omega/2) \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega j) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \quad \text{§7-5-1 (25)}$$

である。また、 $\sinh(x) \equiv (1/2)(e^x - e^{-x})$ を用いると、これは

$$\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega/2) - \exp(-\beta\hbar\omega/2)} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

とも表現できる。振動数 ν の 1 個の調和振動子に対する正準分配関数だから、

$$Z_\nu = \frac{\exp(-h\nu/k_B T/2)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \quad (16)$$

と表記する。一方、Debye モデルでの振動数の分布は

$$\rho(\nu) = \begin{cases} \frac{9n}{(\nu_D)^3} \cdot \nu^2 & (0 \leq \nu \leq \nu_D) \\ 0 & (\nu_D < \nu) \end{cases} \quad (3')$$

である。振動数 ν_i でその微小幅 $\Delta\nu_i$ を考えると（図 12-3），この振動数の範囲

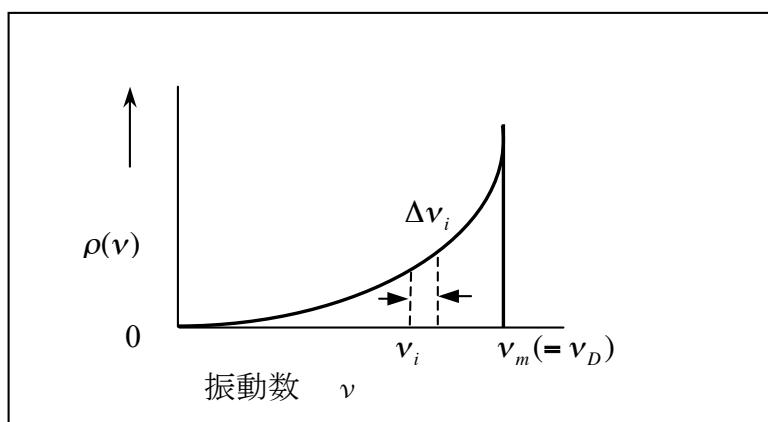


図 12-3. Debye モデルにおける振動数分布

には、 $\rho(\nu_i)\Delta\nu_i$ 個の調和振動子が存在することになる。故に、正準分布の考え方（付録7）に従うと、結晶全体の分配関数 Z_D は以下の積で与えられる。

$$\begin{aligned} Z_D &= \prod_{i(\nu_i \leq \nu_D)} \left(Z_{\nu_i} \right)^{\rho(\nu_i)\Delta\nu_i} \\ &= \prod_{i(\nu_i \leq \nu_D)} \left(\frac{\exp(-h\nu_i/k_B T/2)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \right)^{\frac{9n}{(\nu_D)^3} \cdot (\nu_i)^2 \Delta\nu_i} \end{aligned} \quad (17)$$

この自然対数を取れば、

$$\ln Z_D = \sum_{i(\nu_i \leq \nu_D)} \left[\frac{9n}{(\nu_D)^3} \cdot (\nu_i)^2 \Delta\nu_i \right] \cdot \ln \left(\frac{\exp(-h\nu_i/k_B T/2)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \right) \quad (18)$$

である。この和は、次のように、 ν に関する積分で表現できる。

$$\begin{aligned} \ln Z_D &= \int_{\nu=0}^{\nu_D} \ln \left(\frac{\exp(-h\nu/k_B T/2)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \right) \cdot \left(\frac{9n}{(\nu_D)^3} \cdot (\nu)^2 \right) d\nu \\ &= -\frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{2k_B T} d\nu - \frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \nu^2 \cdot \ln[1 - \exp(-h\nu/k_B T)] \cdot d\nu \end{aligned} \quad (19)$$

である。この分配関数を用いて、Debye モデルによる結晶の Helmholtz の自由エネルギー F 、内部エネルギー U 、エントロピー S 、などを求めてみよう。

<Helmholtz の自由エネルギー : F>

Helmholtz の自由エネルギーは、 $F = -k_B T \ln Z$ であるから、(19)を用いて、

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_D \\ &= -\frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{2} d\nu + \frac{9n \cdot k_B T}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \nu^2 \cdot \ln[1 - \exp(-h\nu/k_B T)] \cdot d\nu \end{aligned} \quad (20)$$

第一項は

$$\frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{2} d\nu = \frac{9}{8} n \cdot h \nu_D$$

第二項は $x = h\nu/k_B T$ と置き、さらに、 $\theta_D = h\nu_D/k_B$ とおくと、

$$\begin{aligned} & \frac{9n \cdot k_B T \cdot (k_B T)^3}{(h\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{h\nu_D/k_B T} x^2 \cdot \ln[1 - \exp(-x)] \cdot dx \\ & = 9n \cdot k_B T \cdot (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 \cdot \ln[1 - \exp(-x)] \cdot dx \end{aligned}$$

となる。 $\int (\frac{x^3}{3})' \cdot \ln[1 - \exp(-x)] \cdot dx = (\frac{x^3}{3}) \cdot \ln[1 - \exp(-x)] - \int (\frac{x^3}{3}) \frac{dx}{e^x - 1}$

の部分積分を使うと、

$$\begin{aligned} & = 3n \cdot k_B T \cdot \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - 9n \cdot k_B T \cdot (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} (\frac{x^3}{3}) \cdot \frac{1}{e^x - 1} dx \\ & = 3n \cdot k_B T \cdot \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - 3n \cdot k_B T \cdot (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ & = 3n \cdot k_B T \cdot \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - n \cdot k_B T \cdot \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ & = 3n \cdot k_B T \cdot \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - n \cdot k_B T \cdot D(\theta_D/T) \end{aligned}$$

となり、最後の項は Debye 関数で表現出来る。結局、Debye モデルによる結晶固体の Helmholtz の自由エネルギーは、

$$F = \frac{9}{8}n \cdot k_B \theta_D + 3n \cdot k_B T \cdot \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - n \cdot k_B T \cdot D(\theta_D/T) \quad (21)$$

となる。ただし、第一項は $\theta_D = h\nu_D/k_B$ を使い書き換えている。

<内部エネルギー : U>

内部エネルギーは、 $U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$ として、(19)の分配関数を用いて求めることができる。(19)の第一項の温度微分に $k_B T^2$ を掛けると、

$$\begin{aligned} k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{2k_B T} d\nu \right) & = k_B T^2 \cdot \frac{9n}{(\nu_D)^3 k_B T^2} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{2} d\nu \\ & = \frac{9}{8}n h\nu_D = \frac{9}{8}n k_B \theta_D \end{aligned}$$

また、(19)の第二項の温度微分に $k_B T^2$ を掛けると、

$$\begin{aligned} & -k_B T^2 \frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \nu^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln[1 - \exp(-h\nu/k_B T)] \cdot d\nu \\ & = k_B T^2 \cdot \frac{9n}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \nu^2 \cdot \frac{-\exp(-h\nu/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \cdot \frac{h\nu}{k_B T^2} \cdot d\nu \\ & = \frac{9nh}{(\nu_D)^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{(h\nu/k_B T)} - 1} \end{aligned}$$

となる。これらは、既に § 10-2 で求めた二項にそれぞれ一致し、従って、これらの和は

$$U = \frac{9}{8} nk_B \theta_D + 3nk_B T \cdot D(\theta_D/T) \quad (10)$$

と、§ 10-2 での結果に一致する。

<エントロピー : S>

Helmholtz の自由エネルギー、

$$F = \frac{9}{8} n \cdot k_B \theta_D + 3n \cdot k_B T \cdot \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - n \cdot k_B T \cdot D(\theta_D/T) \quad (21)$$

と、内部エネルギー

$$U = \frac{9}{8} n \cdot k_B \theta_D + 3nk_B T \cdot D(\theta_D/T) \quad (10)$$

から、 $F = U - TS$ の関係を使えば、結晶のエントロピー S の表現が直ちに得られる。

$$S = 3nk_B \left\{ \frac{4}{3} D(\theta_D/T) - \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] \right\} \quad (22)$$

である。この右辺は、結晶を構成する原子数（粒子数） n とその結晶の (θ_D/T) だけで決まる。両辺を結晶の粒子数 n で割り、アボガドロ数 N_A を掛けると

$$\begin{aligned}
 S \cdot \left(\frac{N_A}{n} \right) &= 3N_A k_B \left\{ \frac{4}{3} D(\theta_D/T) - \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] \right\} \\
 &= 3R \left\{ \frac{4}{3} D(\theta_D/T) - \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] \right\} \quad (23)
 \end{aligned}$$

となる。この右辺は、その結晶物質の(θ_D/T)だけで決まる普遍的な関数である。

例えば、1モルのNaCl結晶を考えると、そこには合計2モルのNaとClの原子があるから、($N_A/n = 1/2$)となる。従って、NaCl結晶1モル当たりのエントロピー $-S$ に($N_A/n = 1/2$)を掛けたものが(23)右辺で与えられる。結晶のエントロピー・データから、(23)によりDebye温度を求めることができる。次節で具体的に検討しよう。

12-5) 結晶のエントロピー・データから推定する Debye 温度

(23)右辺は、調和振動子とDebyeの振動数分布に由来するので、(23)左辺のSは純粹に振動のエントロピーである。一方、熱力学の第三法則(§ 5-5)によつて実験的に求められるエントロピーは、一般には、三種類の異なる起源のエントロピー成分の和であると考えねばならない。

$$S_{obs} \approx S_{conf} + S_{vib} + S_{elec} \quad (24)$$

第一項は結晶内における原子(イオン)の空間的配置(configuration)に由来するエントロピーである。固溶体結晶では考慮する必要がある。第二項は振動に依るエントロピー、第三項は電子状態の内部自由度(§ 10-3-3)に起因するエントロピー、である。従って、(23)左辺のSとしては、(24)により S_{obs} を S_{vib} に補正したエントロピーを用いる必要がある。

$$S_{vib} \approx S_{obs} - (S_{conf} + S_{elec}) \quad (25)$$

$$S_{vib} \cdot \left(\frac{N_A}{n}\right) = 3R \left\{ \frac{4}{3} D(\theta_D/T) - \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] \right\} \quad (26)$$

298.15K での S_{obs} を用い、(25)と(26)を適用することで、化合物結晶の Debye 温度を求めることが出来る。この方法は広く利用されている訳ではないが、以下のようにして比較的簡単に Debye 温度が得られる。

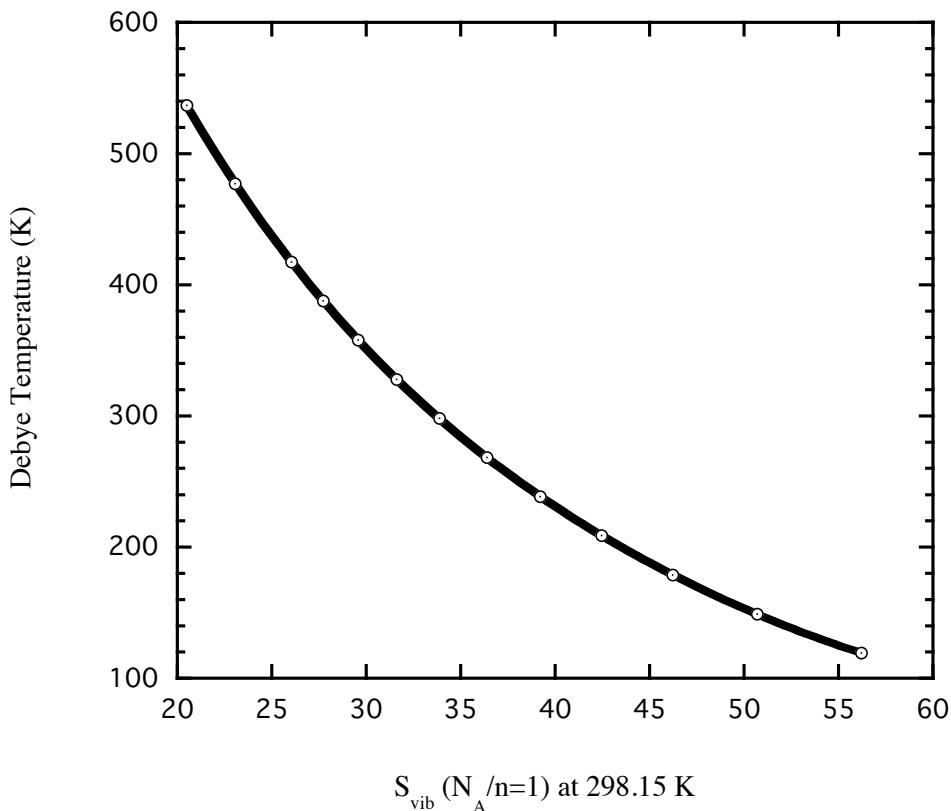


図 12-4. $T=298.15\text{K}$, $(N_A/n)=1$ とした時の式(26)における Debye 温度と振動エンントロピーの関係。横軸の単位は(J/mol/K)。

図 12-4 は、 $(N_A/n)=1$ とした時、 S_{vib} の値が 20~55 (J/mol/K) に入る場合の式(26)の関係を示したものである。横軸が S_{vib} の値、縦軸が Debye 温度になっていることに注意。両者は 1 対 1 の関係にあるので、Debye 温度は、 S_{vib} の多項式で表現出来る。図 12-4 に示した範囲では、その関係は、 S_{vib} (J/mol/K) として

$$\theta_D(K) = a_0 + a_1 \cdot S_{vib} + a_2 \cdot (S_{vib})^2 + a_3 \cdot (S_{vib})^3 + a_4 \cdot (S_{vib})^4,$$

$$a_0 = 1430.1, \quad a_1 = -68.752, \quad a_2 = 1.575$$

$$a_3 = -0.018839, \quad a_4 = 9.2484 \times 10^{-5} \quad (27)$$

と級数展開できる。この式の S_{vib} から Debye 温度が得られる。NaCl, KCl の場合の結果を表 12-3 に示す。

表 12-3. エントロピーから求めた Debye 温度

	NaCl	KCl
$S_{298.15K}^0(\text{exp}) \text{ (J/mol/K)}$	72.12	82.59
(N_A/n)	0.5	0.5
$S_{vib} \text{ (J/mol/K)}$	36.06	41.30
$\theta_D \text{ (K) from (27)}$	272	219
$\theta_D \text{ (K) (表 12-2)}$	280	227

NaCl, KCl に対する $S_{298.15K}^0(\text{exp})$ では $(S_{\text{conf}} + S_{\text{elec}})$ は無視できるので、
 $S_{vib} \approx S_{298.15K}^0(\text{exp}) \times (1/2)$ として(27)に直接適用している。得られた Debye 温度は。
表 12-2 に引用した値に比べて、約 3%程度小さい。非調和項の補正はなされて
いないことに依る。(27)式を用いることは、 C_V の値ではなく C_P の値を(13)式
にあてはめることに相当する。しかし、グリナイゼン(Grüneisen)の理論¹⁷⁾によ
れば、(§ 5-7)の $C_P = C_V + TV\alpha^2/\kappa$ で、右辺第二項の非調和項の寄与は、常温以下の低温では、数%以下であり、重要ではない。また、 C_V の値を(13)式にあてはめ
て、Debye 温度を決める場合でも、どの温度範囲の C_V に重みを付けるかによつ

て、Debye 温度は多少異なる。さらに、そもそも、Debye 温度自体が非常に厳格な意味を持つパラメーターではない。従って、この程度の系統誤差を容認すれば、(27)は簡便な Debye 温度推定方法である。

ただし、常磁性イオン化合物の場合は、 $S_{298.15K}^0(\text{exp})$ に対する S_{elec} の補正は不可避である。また、表 12-2 に掲げた酸化物、複合酸化物の $S_{vib}(N_A/n)$ の値は、5~20 (J/mol/K) に入るので、範囲を 20~55 (J/mol/K) とする回帰式(27)を用いることはできない。別途に回帰式を決めて、それを用いる必要がある。図 12-5 は、 $S_{vib}(N_A/n)$ の値が 5.91~23.06 (J/mol/K) の場合の回帰曲線を示す。

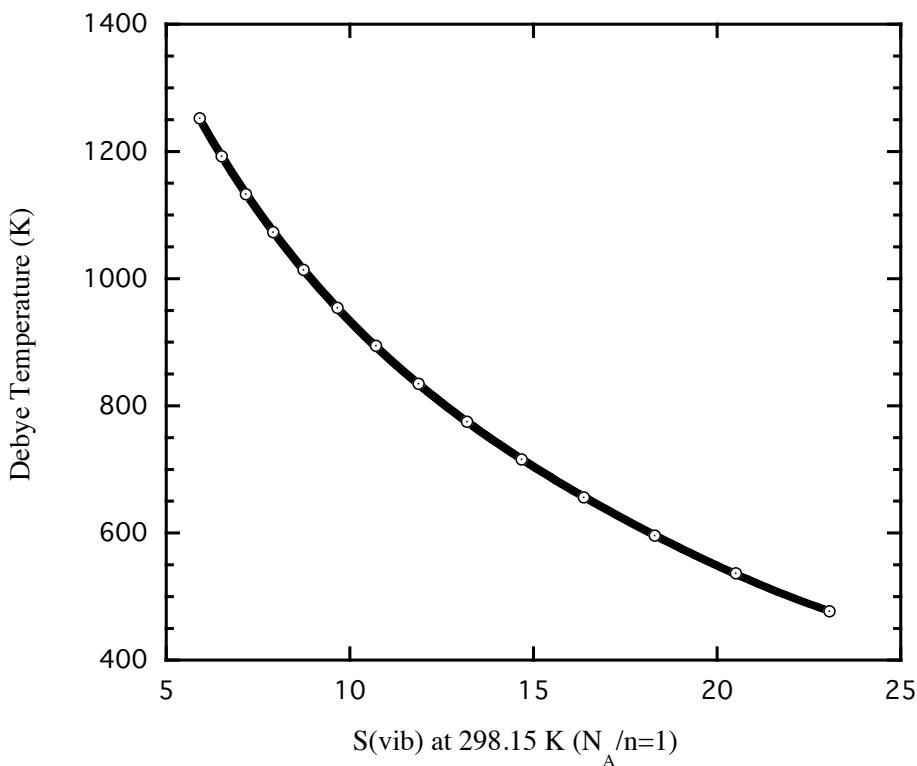


図 12-5. $T=298.15\text{K}$, $(N_A/n)=1$ とした時の式(26)における Debye 温度と振動エントロピーの関係。横軸の単位は(J/mol/K)。図 12-4 の場合より低い $S_{vib}(N_A/n)$ 、大きな Debye 温度範囲が対象。

図 12-5 の回帰曲線 $\theta_D(K) = a_0 + a_1 \cdot S_{vib} + a_2 \cdot (S_{vib})^2 + a_3 \cdot (S_{vib})^3 + a_4 \cdot (S_{vib})^4$, の係数は以下の通りである。

$$\begin{aligned} a_0 &= 2157.2, \quad a_1 = -219.7, \quad a_2 = 13.757 \\ a_3 &= -0.46554, \quad a_4 = 0.0062934 \end{aligned} \quad (28)$$

表 12-2 に掲げた酸化物、複合酸化物について、 S_{298} の値から求めた Debye 温度 (K) を表 12-4 に記す。弾性定数から求めた値と概ね一致することが判る。

表 12-4. 酸化物、複合酸化物の S_{298} から求めた Debye 温度 (K) と弾性定数からの Debye 温度 (K) との比較。

物質	$\theta_D(S_{vib,298.15K})$	$\theta_D(elastic)$	物質	$\theta_D(S_{vib,298.15K})$	$\theta_D(elastic)$
MgO	763	941	TiO ₂	646	780.5
CaO	573	654	α -Al ₂ O ₃	923	1029
ZnO	503	510	α -Fe ₂ O ₃	621*	641
BeO	1159	1274	MgAl ₂ O ₄	851	887
α -SiO ₂	749	572	α -Mg ₂ SiO ₄	758	760

* 「電子状態の縮重」に対するエントロピー補正はしていない。

表 12-4 の α -Fe₂O₃ では、Fe³⁺イオンにおける基底電子レベルの縮退は解けているものとしてその補正はしていない。しかし、もし、Fe³⁺イオンは⁶S_{5/2}の分光学的状態にあるとして、基底電子レベルの縮重重度 2J+1=6 を補正すると、

$$[S_{298}^0(\alpha - Fe_2O_3) - 2R \ln(2J+1)]/5 = [87.40 - 29.80]/5 = 11.52 \text{ (J/mol/K)}$$

となり、 $\theta_D(\alpha - Fe_2O_3) = 851 \text{ K}$ が得られる。弾性定数からの値に比べ+30%となる。この結果からすると、現実の α -Fe₂O₃ 中での Fe³⁺イオンの縮退は解けている

と考えた方が良い。基底電子レベルの縮重度の補正には注意を要する。