固体化学　第１回　講義ノート

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター　井田　隆

2001 年 9 月 10 日

担当する部分の講義の内容は，シラバスにあるように「固体化学」というより，むしろ「固体物理」である。
「固体物理」はもともと難しいところがあり，化学を専門としている人にはなおさら難しいのだが，固体物質の工学的な応用を考えると，その物理的な性質が重要である場合が多い。この講義は「化学を専門とする人のための固体物理」という内容を目指す。数式などは必ずしも覚える必要はなく，物理法則や概念のおおまかな内容を知ればよいとする。それでも，どちらかというと専門が化学の人には難しい内容になると思われるので，初歩的な質問でもよいから，なるべく授業時間中に質問してほしい。
授業の進行を妨げるのではないかという心配は無用である。

講義日程 (予定):

第１回　固体の熱振動
第２回　固体の電気的な性質（１）
第３回　固体の電気的な性質（２）
第４回　固体の電気的な性質（３）
第５回　固体の磁気的な性質
第６回　固体の光学的な性質
第７回　試験

0.　固体の性質とは？

電気とか磁気とかは，とくに専門が化学の人にはわかりにくいが，「わかりにくい」という感じはむしろヒトとしてはまともだと思われる。目で見えないものや肌で感じることができないものは，まず疑ってみた方がよい。

0.1　人間はどのように固体を感じるか？

ヒトの感覚は表 1 のようにまとめられる。

表 1　人間の感覚 (五感)

感覚	視覚	聴覚	嗅覚	味覚	触覚
感覚器官	目	耳	鼻	舌	肌

1. 目で見た色や光沢 $\subset$ 光学的な性質
   - たとえば金なら黄色，銀なら無色，銅なら赤色っぽく見える。　ほかの多くの金属は無色である。例えば，鉄，アルミニウム.... などは良く目にするものだろう。
   - 金属や遷移金属の化合物の結晶は金属光沢をもつことが多い。
     黄鉄鉱 FeS_2 (pyrite) , 黄銅鉱 $CuFeS_2$ (chalcopyrite): 黄色金属光沢

- 多くの結晶は純度が高ければ無色のことが多い。
- アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物は無色透明のことが多い。

2. たたいた時の音の聞こえ方　金属音，響き。音速。 $\subset$ 力学的な性質，音響的な性質
3. 固体そのものはにおいがしない。合成樹脂のにおいは可塑剤や未反応の低分子量分子が放出されたもの。
4. 固体そのものは味はしない。口に含んだときの味は，一部が唾液に溶解することによる。
5. 堅さ，手で触った冷たさ，表面の滑らかさ $\subset$ 力学的な性質，熱的な性質
6. 第六感（？）普通は「なにかよくないことが起きそうな気がする」とか「胸騒ぎがする」というような意味で使うが...
   可視光以外の電磁波は目では見えない。可聴周波数以外の音は，耳では聞こえない。電気はあるていど感じることができるが，磁気を感覚器官を使って感知することは基本的にはできない。直接感じることはできないので，想像力で補わなければならない。

1. 固体の熱振動

有限温度では，原子は平均的な位置を中心として振動している。(絶対零度でも零点振動というものはある）温度が低いと振動はおとなしい。温度が高いと振動が激しくなる。逆に，振動の激しさを温度と定義していると考えてもよい。このことが，固体の熱的な性質を理解する上でもっとも重要なことである。

熱振動と音響的な振動は，どちらも原子が振動運動するものだという意味では似ている。熱振動は原子の間に働く力や原子の重さ（原子量）に関係づけられて，音響的な振動はどちらかというと固体の弾性などの，いわゆる力学的な性質に関係づけられることが多い。

また，現象としては，熱振動はでたらめ（ランダム）な方向で，いろいろな振動数，音響的な振動は，決まった方向，特定の振動数のものだとも言える。

しかし，必ずしも本質的に区別できるというわけではない。音響的な振動をランダムに重ね合わせたものが熱振動であるとみることもできる。

固体の熱的な性質として重要なのは，比熱と熱伝導である。ただし，熱伝導は固体の中の構造の乱れだとか，不純物だとか，結晶粒の境目の性格によって決まる部分がある。

たとえば，単結晶ならほとんど例外なく熱伝導は高い（ダイヤモンドや水晶などは有名な例である）。

金属は，全体が大きな単結晶でなくても熱伝導が高い。これは小さな結晶の粒どうしの境目がよく熱振動を伝えられることによる。

プラスチックやガラスの熱伝導が悪いのは，構造が乱れているからだと考えてよい。

この講義では，主に比熱について詳しく説明し，熱伝導については現象論的な説明にとどめる。

1.1 固体の比熱

比熱とは，$1^\circ\mathrm{C}$ 温度を上げるのに必要な熱量（単位はふつう $\mathrm{J g^{-1} K^{-1}}$）のことである。比熱がむちゃくちゃ大きい物質を発明できたら，夏の間ためておいた熱を冬に使うということもできるだろうが... そのようなことができるのだろうか？

1.1.1 高温での比熱—デュロン– プティの法則

ちょっとびっくりするような法則がある。「原子の数が同じなら比熱は同じ $3Nk_\mathrm{B}$」(デュロン– プティの法則，七五調）N は原子の数，k_B はボルツマン定数。アボガドロ数 N_A は $1\ \mathrm{mol}$ あたりの原子数であり，気体定数 R とボルツマン定数 k_B の間には $R = N_\mathrm{A} k_\mathrm{B}$ の関係があるから「$1\ \mathrm{mol}$ の原子の比熱は $3R$」(デュロン– プティの法則の別の表現）物質によらない（?!）温度にもよらない（?!）

デュロン– プティの法則は量子力学的な調和振動子モデルと振動の Einstein モデルから導かれる。

デュロン– プティの法則が正しいか，確かめてみよう。

理科年表によれば，Al の比熱は $0^\circ\mathrm{C}$ で $24.34\ \mathrm{J\,K^{-1} mol^{-1}}$，塩化ナトリウムの比熱は $0^\circ\mathrm{C}$ で $49.69\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ である。

一方で，デュロン- プティの法則からは比熱が以下のように計算できる。Al の式量は $\mathrm{Al} = 26.98\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$，NaCl の式量は $\mathrm{NaCl} = 23 + 35.5 = 58.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$，気体（ガス）定数 $8.31\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$ アボガドロ数 $6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ だから，デュロン- プティの法則から計算される 1 mol あたりの比熱は，Al の場合，

$$1 \times 3 \times 8.31\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}} = 24.93\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

NaCl の場合，

$$2 \times 3 \times 8.31\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}} = 49.86\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

である。実測の比熱の値は，デュロン-プティの法則から計算される値に比べてやや小さいが，かなり近い値になっている。

だから，大雑把にいうと，比熱を大きくするためには重さ（体積）あたりの原子数が多い材料を使えばよい。原子量が小さい方が質量当たりの比熱は大きいので，比熱を大きくするためには無機物よりも有機物の方が有利である。0°C での比熱は，$\mathrm{J\,g^{-1}K^{-1}}$ 単位でたとえば，
無機物：0.902（アルミ），0.387（しんちゅう），0.452（鉄），0.385（銅），0.236（銀），0.129（金）
有機物：1.38（エボナイト），2.9（パラフィン），1.8（ポリエチレン），1.47（ポリスチレン），1.47（アクリル）
などである。

ただ，どうがんばっても極端に大きい値にはなりようがないということを知っておけば，「非常に比熱の大きい物質」を発明しようという無駄な努力をしなくても済むだろう。もちろん融解のような相転移を起こす場合は別で，融解が起こる時には大きな熱を吸収し，凝固が起きる時には大きな熱が放出される。比熱に基づいて温度が変化するような熱の出入りのことを顕熱，相転移の際に出入りする熱を潜熱とよぶことがある。

1.1.2 低温での比熱 (1)—量子力学的な取扱い

前節で見たように，現実の物質の比熱は室温付近ではデュロン- プティの法則から計算される値に近いのだが，低い温度ではずれが大きくなる。これは，デュロン- プティの法則が，エネルギーがとびとびの値しかとれないという量子力学的な要請を無視できる場合（古典的極限）のみに成り立つ法則だからである。

量子力学によれば，1 次元の調和振動子 の取りうるエネルギーは，

$$E = \frac{1}{2}h\nu, \frac{3}{2}h\nu, \frac{5}{2}h\nu, ..., \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, ... \tag{1}$$

となる。ここで，ν は振動数であり，n は整数，h はプランクの定数

$$h = 6.6260755(40) \times 10^{-34}\mathrm{J \cdot s}$$

である。だから，エネルギーの間隔は，$h\nu$ になる。とりうる最小のエネルギーは 0 ではなくて，$\frac{1}{2}h\nu$ であることを一応注意しておく。温度が絶対零度でも振動が残っており，このことを零点振動という。（ただ，このことは話の本筋とはあまり関係ない）

振動の分布がマックスウェル- ボルツマン分布の分布関数

$$f(E) = A\exp(-E/kT)$$

に従うとする。分布関数は，エネルギー $E \sim E + dE$ の範囲の状態を取る確率が $f(E)dE$ に比例するということを意味する。

図 1 にマックスウェル- ボルツマン分布関数が温度によってどのように変化するかを示す。あるエネルギー E を持つ状態をとる確率の値は，絶対零度に近い低い温度ではほとんどゼロであるが，温度をあげていって $T \sim E/k$ という特定の温度になる頃から，急に立ち上がる。ずっと高い温度では，徐々に一定の値に近付くような挙動を示す。

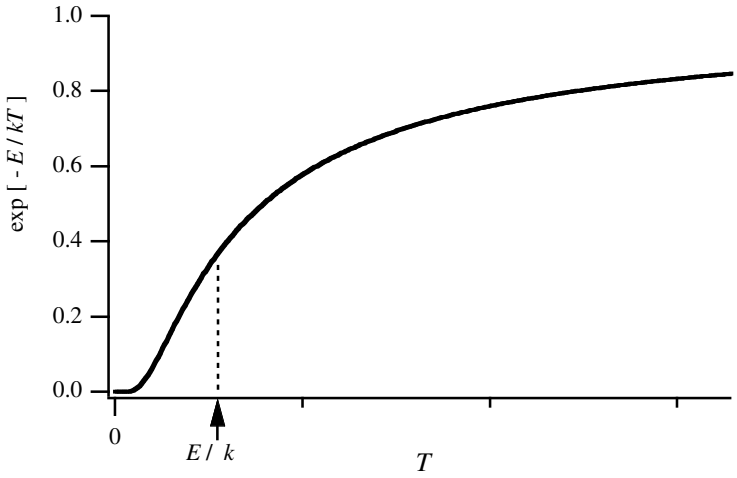

図 1 マックスウェル– ボルツマンの分布関数。

一般的に，平均のエネルギー $< E >$ は，

$$< E >= \int_0^\infty Eg(E)f(E)dE \Big/ \int_0^\infty g(E)f(E)dE \tag{2}$$

で表される。$g(E)$ は状態密度で，E と $E + dE$ の間のエネルギーを持つ状態の数が $g(E)dE$ であることを意味する。E と $E + dE$ の間のエネルギーを取る確率は $g(E)f(E)dE$ に比例する。

1 次元の調和振動子を量子力学的に扱った場合には，エネルギーがとびとびの値をとることから，状態密度 $g(E)$ を

$$g(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta \left(E - \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \right) \tag{3}$$

と書ける。$\delta(x)$ は Dirac のデルタ関数で，$x = 0$ のときのみ値を持つような関数であり，

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0)$$

という性質を持っている。これらから 1 振動子あたりの平均のエネルギーを計算すると，

$$\begin{aligned}
< E > &= \frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{h\nu}{kT} \right]}{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{h\nu}{kT} \right]} \\
&= \frac{h\nu \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \exp \left(- \frac{nh\nu}{kT} \right)}{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(- \frac{nh\nu}{kT} \right)} \\
&= h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \\
&\quad \Longrightarrow h\nu \left(\frac{1}{2} + e^{-h\nu/kT} \right) \quad (kT \ll h\nu) \\
&\quad \Longrightarrow h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{kT}{h\nu} \right) \quad (h\nu \ll kT)
\end{aligned} \tag{4}$$

以上は 1 次元の振動子を考えたが，実際の物質では x, y, z 方向に振動の自由度があるので，この 3 倍のエネルギーを持つと考える。

比熱はエネルギーを温度で微分したものだから，1 原子あたりの比熱は

$$3\frac{d < E >}{dT} = \frac{3(h\nu)^2}{kT^2} \frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2}$$

$$\Longrightarrow \quad \begin{cases} \dfrac{3(h\nu)^2}{kT^2}e^{-h\nu/kT} & (kT \ll h\nu) \\ 3k & (h\nu \ll kT) \end{cases} \tag{5}$$

となる。$h\nu \ll kT$ とは，振動子の量子化されたエネルギー間隔に比べて温度がずっと大きいということを意味しており，古典的な極限と呼ばれる。

1.1.3 低温での比熱 (2)—比熱のデバイ理論

前節で見たように，現実の物質の比熱はデュロン-プティの法則から計算される値にくらべると，必ず小さい値になるということは良いのだが，現実の物質は，前節で計算した値ほどは小さくならない。とくに低い温度ではずれが大きくなる。

これは，前節のモデルでは原子振動を孤立した振動子として扱っていること (振動のアインシュタインモデル) による。

デバイ理論によると，温度 T での比熱は，

$$c = 9R(T/\theta)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{e^x x^4}{\left(e^x-1\right)^2} dx \tag{6}$$

となる。この式で，θ は「デバイ温度」あるいは「デバイの特性温度」と呼ばれ，物質を特徴付けるパラメータの一つである。

高温 ($T \gg \theta$) のとき，上の式の積分変数 x は小さい値になる。$e^x \sim 1+x$ と近似できるから，

$$\begin{aligned} c &\sim 9R(T/\theta)^3 \int_0^{\theta/T} x^2 dx \\ &= 3R \end{aligned}$$

低温 ($T \ll \theta$) のとき，$\theta/T \to \infty$ とすれば，

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x x^4}{\left(e^x-1\right)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

から，

$$\begin{aligned} c &\sim 9R(T/\theta)^3 \int_0^{\infty} \frac{e^x x^4}{\left(e^x-1\right)^2} dx \\ &= \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \\ &= 1941\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

これは，比熱の T^3 則として知られている。

デバイモデルでは，原子どうしがバネでつながったようなシステムの振動モードを考慮する。アインシュタインモデルと比較すると，振動数の低い振動モードが考慮されることになる。デバイ温度は，低振動数の振動モードから数えていって，最大の振動数を $h\nu_{\max}$ としたときに，

$$k\theta = h\nu_{\max}$$

で定義される温度である。堅くて軽い原子なら大きくなり，柔らかくて重い原子なら小さくなる。

ダイヤモンドではデバイ温度 θ はおよそ 2000 K くらい，鉛の場合はデバイ温度 θ はおよそ 100 K くらい，銅は 348 K, アルミニウムは 426 K くらいである。

図 2, 3 に Al と NaCl の比熱の温度変化の実測値と，アインシュタイン・モデルとデバイ・モデルで計算された比熱の温度変化を示す。デバイ・モデルの方が実験と良く合っているが，アインシュタイン・モデルでもそれほど見当はずれな結果になっているわけではないことに気がつく。現実の物質の比熱の温度変化が，なにはともあれ「量子力学的な効果」によるということがわかる。

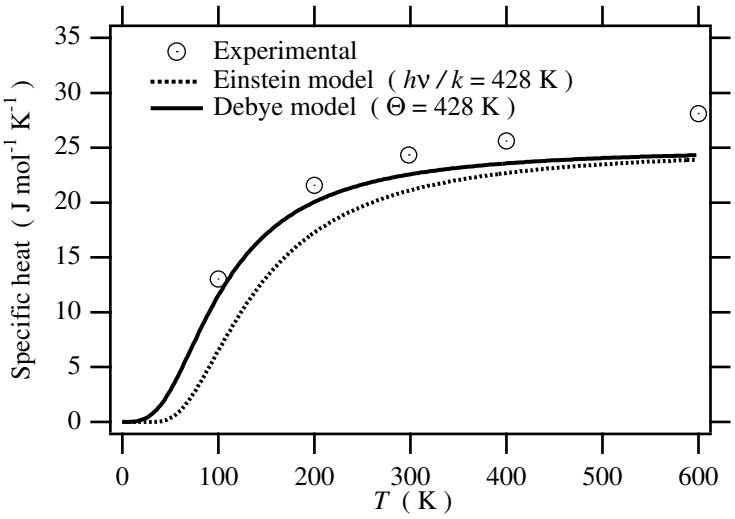

図 2 Al のモル比熱。比熱の実測値とデバイ温度は 2000 年度版の理科年表による。

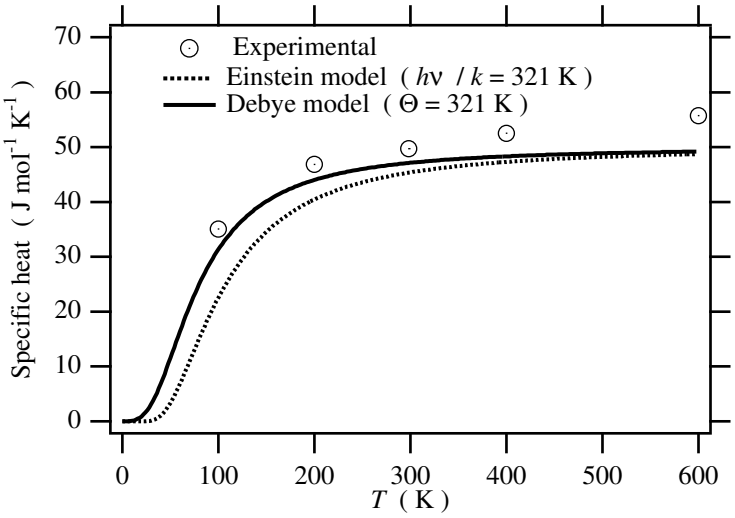

図 3 NaCl のモル比熱。比熱の実測値とデバイ温度は 2000 年度版の理科年表による。

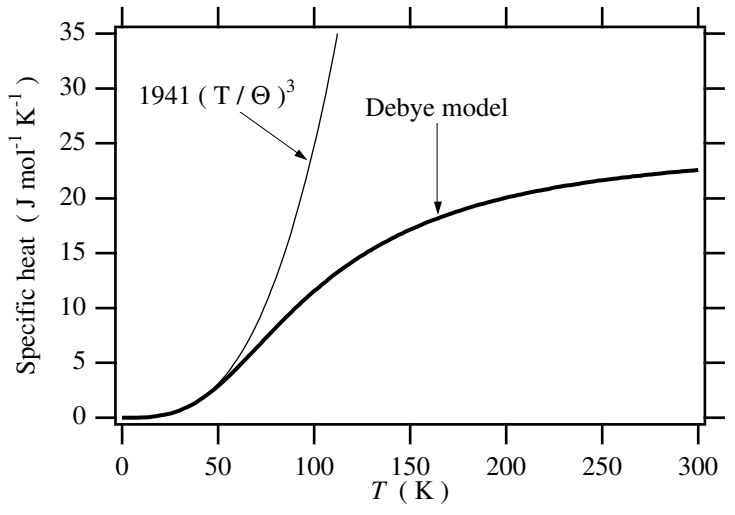

図 4 デバイ理論による低温での比熱。図に示すように低温では $(T/\Theta)^3$ に比例する。

1.2 熱伝導度

棒状の試料を用い，一端を低温部に接して一定温度に保持し，他端に単位時間当たり $\dot{Q}$ の熱を与える。定常状態で距離 Δx だけ離れた 2 つの温度計で試料の温度勾配 $\Delta T/\Delta x$ を測定する。熱伝導度 κ はつぎのように定義される。

$$\kappa = \dot{Q}/(A\Delta T/\Delta x)$$

古典的な運動学的理論を適用すると，

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v l v$$

と書ける。ただし，c_v はフォノンの単位体積当たりの比熱であり，v はフォノンの速さ（音速），l はフォノンの平均自由行路（平均自由行程）である。

平均自由行路 l はつぎのような機構の影響を受ける。

(a) フォノン同士の相互作用（反転過程，u-過程，ウムクラップ過程）
(b) 点欠陥（不純物，同位元素など）による散乱
(c) 試料または結晶粒の境界による散乱
(d) 転位による散乱

＜例題＞以下のデータを用いて，300 K におけるゲルマニウム内のフォノンの平均自由行路を求めなさい。ただし，比熱は T^3-則にしたがうとする。熱伝導度 $\kappa = 80\ \mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$，デバイ温度 $\theta = 360\ \mathrm{K}$，原子量 $M = 72.6\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$，密度 $d = 5500\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$，音速 $v = 4500\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
とする。

＜答＞式 $c = 1941\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}K^{-1}}$ を使うと，

$$\begin{aligned} c_v &= 1941 \times \left(\frac{300}{360}\right)^3 \times \frac{5500}{72.6 \times 10^{-3}} \\ &= 8.51 \times 10^7 \mathrm{J\ K^{-1}m^{-3}} \end{aligned}$$

となる。平均自由行路 l は，

$$\begin{aligned} l &= \frac{3\kappa}{c_v v} \\ &= \frac{3 \times 80 \mathrm{W\ m^{-1}K^{-1}}}{8.51 \times 10^7 \mathrm{J\ K^{-1}m^{-3}} \times 4500 \mathrm{m\ s^{-1}}} \\ &= 6.27 \times 10^{-10} \mathrm{m} \end{aligned}$$