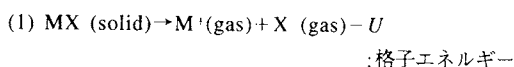


フロギストン

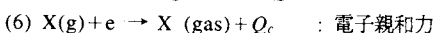
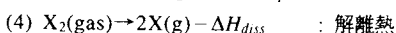
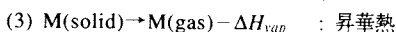
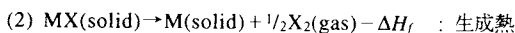
Born-Haber サイクル (Born-Haber cycle)

Born-Haber サイクルとは、F. Born と F. Haber が 1919 年に別々に提唱したイオン結晶の格子エネルギーを算出するための熱力学サイクルである。

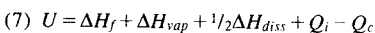
アルカリ金属のハロゲン化物 MX を例にとると、その格子エネルギー U は (1) 式のように、イオン結晶性固体 MX が気体のイオン M^+ と X^- になるときのエネルギーと定義できる。



個々の素過程を追うと以下の式の通りとなる。



したがって、格子エネルギー U は、以下の式で表される。



この式より、MX の生成熱、M の昇華熱、 X_2 の解離熱、M のイオン化エネルギー、X の電子親和力が分かれば、格子エネルギーを算出することができる。

(東京工業大学 大学院理工学研究科 生田博将)

Shannon のイオン半径 (Shannon's ionic radii)

イオン半径は、最初 Goldschmidt, Pauling, Zachariasen により 1920 年代後半から 1930 年代前半にかけて報告された。このころに見積もられたイオン半径は、価数や配位数に関してはそれほど考慮されていなかった。その後、1950 年代以降 Ahren, Slater, Tosi により、イオンのポテンシャルに関して考慮したより精密なイオン半径が報告された。さらに、R. D. Shannon らは 1000 個以上の化合物

の原子間距離を調べ、同型構造をとる化合物の格子体積とイオン体積が比例すると仮定し、六配位の酸化物イオン O^{2-} のイオン半径 1.40 Å およびフッ化物イオン F^- のイオン半径 1.33 Å を基準として、その他の陽イオン・陰イオンのイオン半径を価数、配位数、スピン状態、部分的な共有結合性を考慮して算出し、報告した。¹⁾ この Shannon により提唱されたイオン半径は、有効イオン半径 (effective ionic radii) と呼ばれ、現在この値が一般的に用いられている。

1) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
(東京工業大学 大学院理工学研究科 生田博将)

双子伝導型熱量計 (twin conduction calorimeter)

高温での微少な反応熱を長時間にわたり精度良く測定できる熱量計として、A. Tian らにより設計された機構を E. Calvet らが拡張して製作した双子伝導型熱量計 (Tian-Calvet 型熱量計) が挙げられる。

伝導型熱量計は、熱電対などの感熱素子を組合わせたサーモパイルなどを通じて熱溜に熱を逃すのが特徴であり、感熱素子の出力電圧を時間で積分することにより、測定した全熱量が算出される。この伝導型熱量計では時間で積分を行うため、ベースラインの安定性が非常に重要となる。特に、高温における測定では周囲からの熱漏れが、測定結果の精度に大きく影響を及ぼす。つまり、炉の温度調節をいかに精度よく行っても、周囲の熱溜から中心に向かって温度の波が起こり、それがベースラインのぶれとなって現れる。このような温度のぶれが熱量測定に与える影響を小さくするため、対称的につくられた 2 つの熱量計の一方に試料を入れ、他方を空のままあるいは基準物質を入れ、両熱量計の熱量の差を観測する双子型熱量計が用いられる。このように双子伝導型熱量計では、高温における微少な反応熱を長時間にわたり精度良く測定できる。

(東京工業大学 大学院理工学研究科 生田博将)

phlogiston

インターカレーション
(intercalation)

層状化合物、シアー構造、クラスター構造など、その結晶構造中に空隙を有する化合物（ホスト）に、その構造を保ったまま別のイオンや分子（ゲスト）が挿入されることをインターカレーションと呼ぶ。逆に、イオンや分子が脱離することをデインターカレーションと呼ぶ。ホストとなる物質としては LiCoO_2 、 TiS_2 などの層状化合物、 MnO_2 などのトンネル構造を有する化合物、 Mo_6S_8 などのクラスター化合物、炭素材料などが挙げられる。インターカレーション反応を利用したデバイスとしては、リチウム二次電池が挙げられる。現在の“リチウムイオン電池”と呼ばれるリチウム二次電池では、正極には LiCoO_2 、負極には炭素材料が用いられており、充電時は正極の LiCoO_2 から負極の炭素材料へリチウムイオンが移動し、放電時は負極から正極へリチウムイオンが移動する。

(東京工業大学 大学院理工学研究科 生田博将)

格子熱容量
(lattice heat capacity)

固体中の格子振動の寄与による熱容量を格子熱容量という。電子熱容量や磁気熱容量などから区別されるものであるが、相転移による過剰熱容量もこれから分離して取り扱われることが多い。分子結晶の場合は、分子全体の並進および回転の自由度があるが、結晶中ではそれぞれTranslational（並進）およびLibrational（回転的振動）モードに分類される。簡単な分子結晶の場合は分子内振動の振動数が格子振動と比べて高く、その寄与は近似的に格子振動とは分離して取り扱われることが多いが、分子内振動が格子振動とカップルする場合は格子振動に取り込まねばならない。高分子の場合はあるグループの寄与を近似的に分離して取り扱うことも多い。結晶格子を形成しないガラスのような場合でも格子熱容量と呼ばれることがあり、その意味で格子熱容量は固体を構成する原子の振動の寄与による熱容量の総称でもある。

(東京工業大学 応用セラミックス研究所 東條壮男)

格子欠陥
(lattice defect)

結晶はそれを構成する原子や分子が対称性と周期性を持って規則正しく配列したものであるが、何らかの原因でその規則性が破られたとき、その部分を格子欠陥という。原子や分子が本来あるべき位置になく、空格子点となっている場合が典型例であり、点欠陥と呼ばれる。この他にも形状から分類すると、一般に転位と呼ばれる線欠陥、あるいは双晶面、積層欠陥、粒界などの面欠陥があるが、これらの欠陥は機械的変形を受けたり、結晶の製造過程で生ずるもので熱力学的には安定ではないから昇温してアニールすれば減少する。これに対し、点欠陥は熱力学平衡状態で必然的に発生するものであり、温度上昇と共に欠陥数は増して行く。もちろんこの場合も高温での状態がクエンチされたときは、低温でも多数の欠陥が残されていることになり、その場合は昇温することにより最初欠陥数が減少する。純物質でも発生するショットキー欠陥やフレンケル欠陥の他に、安定化ジルコニアのように原子価の異なる原子をドーピングすることによって欠陥が発生することもある。この場合、電気的中性条件により発生した酸素空孔は格子欠陥と呼ばれるが、Zrイオンに置換したYイオンについては規則性が乱されていることには変わりがないが、格子欠陥と呼ばれないこともある。

(東京工業大学 応用セラミックス研究所 東條壮男)