

初心者のためのカロリメトリー

VIII. 高温熱容量およびエンタルピー測定(2)

稲場 秀明*

1. はじめに

前回の講座¹⁾においては、高温熱容量・エンタルピー測定法を紹介・比較し、測定すべき試料の種類、形状、測定温度領域等の条件によって適当な測定法を選ぶべきであることを述べた。本稿においては、それらの熱量計によって得られる測定データの意義、データの解析方法、あるいはデータが無い場合の高温熱容量の推定方法などについて述べる。

2. 高温熱容量データの意義

高温熱容量データの意義としては、大まかに言って、宇宙工学、原子力工学など高温を対象とする分野における直接的利用、高温熱容量を解析して得られる高温物性に関する知見を得ること、生成エンタルピーデータと組合わせて高温反応の平衡定数を得ることの三つが考えられる。

2.1 高温熱容量データの直接的利用

熱容量は、ある物質の温度を1K上げるために必要とする熱量であるから、ある既知の熱量が与えられた時に、その物質の温度がどれだけになるかという情報を与え、工学的に不可欠なデータであることが多い。例えば、核燃料として用いられる UO_2 は、原子炉内の“燃焼”(核分裂反応による発熱)によって、温度がどの程度上昇するかという推定に熱容量データが必要である。原子炉中の核燃料の温度は、拡散、蒸発など種々の反応の程度を決める重要な因子であり、炉設計の上で不可欠な情報である。平常運転時はもとより、事故時にどこまで温度上昇があるかという推定に、高温熱容量データは更に重要な意味を持って来る。これとは別に、工学上、熱伝導率のデータを得るために熱容量データが必要とされることがある。熱拡散率 κ の測定は、レーザーフラッシュ法などを用いて比較的容易に測定されるから、熱伝導率 λ は、

熱容量を C_p 、 ρ を密度として、

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_p \rho} \quad (1)$$

の関係式を用い、熱容量と熱拡散率の値から計算される。

2.2 過剰熱容量、相転移熱容量からの情報

3の解析の所で述べるように、高温熱容量の解析の結果、測定される熱容量は、格子振動調和項、非調和項、膨張項、電子項、磁気項、ショットキー項、欠陥生成項などに分解できる(解析のためには、低温からのデータ、関連の物性値がそろっていることが望ましい)。言い換えると、正確な熱容量データがあり、かつ熱容量を分解するのに必要な関連データがあれば、固相内の格子振動、電子の状態密度、電子の励起準位、欠陥生成などに関する知見が得られることになる。相転移に関しても同様であって、熱容量異常曲線の形、相転移温度近傍の過剰熱容量、相転移エントロピーの大きさなどから相転移の機構などに関する情報が得られる。固相内の物性研究の手段の一つを熱容量データが提供するわけである。

2.3 熱力学関数の算出²⁾

熱容量データは、生成エンタルピー、高温の平衡蒸気圧のデータなどの他の熱力学的測定値と組合わせて、物質のギブスエネルギー G_T° 、自由エネルギー関数(free energy function, fef と略記)など重要な熱力学諸関数が導出される。物質の標準エンタルピー H_T° と標準エントロピー S_T° 、 fef は次のように与えられる。

$$H_T^\circ - H_\theta^\circ = \int_\theta^T C_p dT \quad (2)$$

$$S_T^\circ - S_\theta^\circ = \int_\theta^T (C_p/T) dT \quad (3)$$

$$\begin{aligned} fef &= (G_T^\circ - H_\theta^\circ)/T \\ &= \left(\int_\theta^T C_p dT \right) / T - \int_\theta^T C_p d \ln T \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 θ は基準温度で、通常25°C(298.15K)が選ばれる。化合物の生成についての自由エネルギー関数の変化 Δfef_i は、 $\Delta G_{i,T}^\circ$ 、 $\Delta H_{i,T}^\circ$ をそれぞれ標準生成ギブスエネルギー、標準生成エンタルピーとして、生成系と原系での fef の差から次式で与えられる。

*名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋市中千種区不老町 464

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University: Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464 Japan

$$\Delta fef = \sum(fef_{\text{products}}) - \sum(fef_{\text{reactants}})$$

$$= \Delta C_{f,T}^{\circ} / T - \Delta H_{f,\theta}^{\circ} / T \quad (5)$$

(5)式は、 $K(T)$ を化合物生成反応の熱力学的平衡定数として、

$$\ln K(T) = -\Delta H_{f,\theta}^{\circ} / RT - \Delta fef_f / R \quad (6)$$

と書き換えられる。(6)式は、この反応の平衡定数 $K(T)$ が、その温度領域での生成エンタルピー、および熱容量データから推定できることを示す。生成エンタルピーはある一つの温度 θ でのデータで十分であるが、熱容量データは0Kから T までの値が必要である。高温での反応は化学平衡に容易に到達するので、高温反応における(6)式の有用性は低温のそれに比べてはるかに高い。

3. 高温熱容量の解析

Fig. 1に ThO_2 、 UO_2 、 PuO_2 の1モル当りの熱容量を示す。熱容量は低温では急激に増加するが、高温では増加の仕方が非常にゆるやかになる。デバイ・モデルでは、固体の種類(デバイ温度)のいかんにかかわらず、 $3N_A$ 個(N_A :アボガドロ数)の原子で1モルを形成する固体では高温でゆるやかに $9R$ (Dulong-Petitの値)に近づかずである。Fig. 1を見て、3者とも $9R$ を越えているのは何故であろうか? その中でも ThO_2 の熱容量が一番小さく、 UO_2 、 PuO_2 の場合に大きいのは何故であろうか? この疑問に答えるためには、固体の熱容量を考える上で、デバイ・モデルでは格子振動の、しかも調和項しか考慮に入れていないことを想起しなければならない。 ThO_2 の場合、格子振動項以外に膨張項が寄与するために $9R$ を若干越えるが、余剰の電子がないため、それ以外の寄与はなく3者の中で一番熱容量の値が小さい。 UO_2 の場

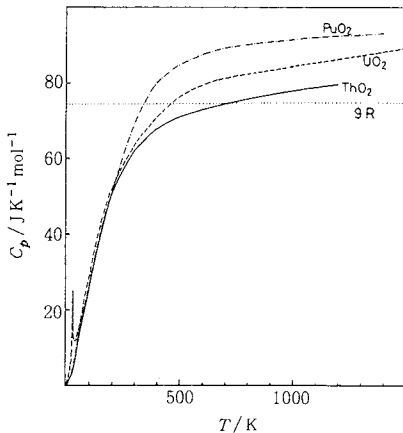


Fig. 1 Molar heat capacities of ThO_2 , UO_2 and PuO_2 .

合、 U^{4+} が $5f^2$ の電子配置を持ち $^3\text{H}_4$ の基底状態にある電子が励起準位(900, 1600, 2900 cm^{-1})に励起されることによるショットキー熱容量の寄与が加わったとして説明される³⁾。 PuO_2 の場合も同様であって、 Pu^{4+} ($5f^4$)の $^5\text{I}_4$ の基底状態の電子の励起による過剰熱容量があるとして説明される⁴⁾。このように nN_A 個の原子(N はアボガドロ数、 n は必ずしも整数でなくても良い)よりなる固体の熱容量が高温(たとえば800K程度)で $3nR$ よりかなり大きな値を持つ時は、格子振動調和項、膨張項以外の寄与を持つと判断して良い。その場合、過剰な熱容量を分離し、どのような寄与から成立っているかを解析することが望ましい。過剰熱容量の分離の方法は、基本的には前々回の講座⁵⁾で述べられている通りであるが、高温であることから来る異なった要素も出てくる。即ち測定される熱容量 C_p は、次式で表わされる。

$$C_p = C_h + C_{ah} + C_d + C_e + C_m + C_{sh} + C_f + C_{eh} + \dots \quad (7)$$

ここで、 C_h は格子振動調和項、 C_{ah} : 格子振動非調和項、 C_d : 膨張項、 C_e : 伝導電子項、 C_m : 磁気項、 C_{sh} : ショットキー項、 C_f : 欠陥生成項、 C_{eh} : 電子-ホール対生成項である。このように高温の場合に沢山の項が出て来るのは、高温になる程高い励起準位への励起の確率が高くなり、低温ではほとんど寄与がなかった項が高温になって寄与してくるためである。たとえば、(7)式の最後の2項は、励起エネルギーを E として、 $\exp(-E/RT)$ の項を含んでおり、高温になる程それらの寄与が顕著になってくる。(7)式で示される高温熱容量の解析をする場合に、以下のような問題点に留意する必要がある。(i) 高温熱容量の測定データの精確度が無い場合があり、時には誤差の大きさが評価すべき過剰熱容量と同程度になってしまうこともある。(ii) 高温熱容量を解析するために低温熱容量データが必要なことが多いが、一般には一つの熱量計で低温から高温まで測定することが不可能であり、低温データが欠如していることが多い。(iii) 各項を評価するために種々の物性値が必要であるがそれらの値が欠如していること、などがある。しかし、(7)式で示される各項が同時に全て含まれる場合は一般に考える必要はなく、多い場合でも、5, 6項考えれば十分である。したがって、ある物質の高温熱容量を得た場合、どのような項から成立っているかの見極めが大切である。以下、どのような場合に各項の解析が可能であるか、その場合に、どのような物性値、関連データが必要であるかについて述べることにする。

3.1 格子振動調和項

格子振動調和項 C_h は、若干の例外を除いて熱容量の中で最も大きな部分を占め、低中温領域ではその評価の

妥当性が決定的に重要である。高温領域にあってもデバイ温度が高い物質では C_h の温度変化がかなり残っており、 C_h の評価の妥当性が重要であることには変りはない。但し、物質のデバイ温度よりかなり高い高温では、 C_h は温度にほとんどよらず一定になってしまう。 C_h はフォノンの振動数を ω 、状態密度を $g(\omega)$ として次式で表わされる。

$$C_h = 3R \int E(\hbar\omega/kT) g(\omega) d\omega \quad (8)$$

但し、 $E(x)$ は、

$$E(x) = x^2 \exp(x) / \{\exp(x) - 1\}^2 \quad (9)$$

で与えられる。(8)式より $g(\omega)$ が何らかの形で得られれば C_h が求まることになる。 $g(\omega)$ を得るための最も直接的な方法は中性子の非弾性散乱による分散関係 (ω とフォノンの波数との関係) の測定である。Fig. 2 に中性子の非弾性散乱より得られた UO_2 の $g(\omega)$ ⁶⁾ を示す(あとに Fig. 7 に示すように、Fig. 2 と (8) 式を用いて UO_2 の C_h が計算されている)。

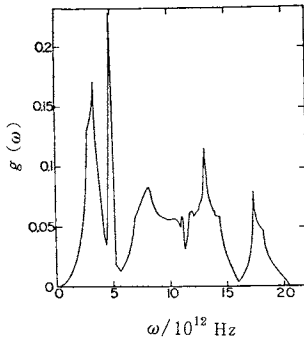


Fig. 2 Frequency distribution of UO_2 obtained from the data of neutron inelastic scattering⁶⁾.

中性子の非弾性散乱の実験データがなかなか得にくいので、もっと簡単に C_h を評価するためのモデルの一つとしてデバイ・モデル⁶⁾がある。デバイ・モデルでは、 α を定数として、

$$g(\omega) = \alpha\omega^2 \quad (0 \leq \omega \leq \omega_{max}) \quad (10)$$

で近似し、デバイ温度 θ_D ($\theta_D = (\hbar/k)\omega_{max}$ で定義) が与えられれば、 C_h は次式により得られる。

$$C_h = 3RD(\theta_D/T) \\ = 9R(T/\theta_D)^3 \int_0^x e^x x^4 / (e^x - 1)^2 dx \quad (11)$$

ここで $D(x)$ はデバイ関数、 $x = \theta_D/T$ である。(11) 式の積分は低温極限では定数となり C_h は T^3 に比例する。従って、低温熱容量データ C_p より、 τ を熱容量の温度の一次に比例する項として、

$$C_p = \tau T + \beta T^3 \quad (12)$$

の式より T^3 に比例する項を分離し、比例定数 β ($= 12\pi^4 R / 5\theta_D^3$) より θ_D が求まる。デバイ温度はこれ以外に、弾性定数、中性子非弾性散乱、X(中性子、電子)線回折、メスバウアー共鳴吸収などからも得られるが⁷⁾、X線やメスバウアー効果などから得られる値は他の方法のものに比べて低目に出ることが多いので注意する必要がある。实在結晶の格子振動は、一般に、デバイモデルからの逸脱があるので、实在結晶に近い C_h を得るために様々な工夫がなされている。例えば、 $MgAl_2O_4$ ⁸⁾ などのようにデバイ関数とアインシュタイン関数の和として状態密度を近似する方法が用いられる。また高温の熱容量を解析するためには、低振動数領域の格子振動を反映した低温熱容量や弾性定数から得たデバイ温度よりも、高温極限でのデバイ温度 θ_∞ を得た方が良いという考え方もある⁷⁾。Takahashi ら^{9,10)} は、 C_h と θ_∞ の間に次式で示す関係があるので、

$$C_h = 3R \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_\infty}{T} \right)^2 \right\} \quad (13)$$

測定データ C_p から後述べる膨脹項を引き去った定積熱容量 $C_V (= C_p - C_d)$ を得て、 $(C_V - 3R)T^{-1}$ と T^{-3} のプロットの直線の傾きより θ_∞ を得ている。高温デバイ温度は、高温での実効的デバイ温度と見なされる。今まで述べたようにデバイ温度のデータが得られている場合はそれを用いて C_h を評価することができるが、それがない場合は何らかの形で推定せざるを得ない。合金又は化合物の場合は、ある組成について分っているデバイ温度データを基に、組成依存性の関係式あるいは内挿などの方法によって得られる場合がある^{7,11~13)}。また赤外線吸収スペクトルデータなど格子振動に関するデータと、内挿による方法を組合わせて評価する場合もある¹⁴⁾。

3.2 格子振動非調和項

格子振動の非調和項 C_{ah} は Peiels¹⁵⁾ によって示されているように通常、温度の一次項として表わされる。

$$C_{ah} = bT \quad (14)$$

例えば、多くの金属^{9,16,17)}、 UO_2 ¹⁸⁾ などは (14) 式を用いて解析されている。しかし、Hoch¹⁹⁾ は、Mo, W, Ta などの高融点金属の熱容量が融点付近で急激に増加する理由を高次の非調和項に求めている。即ち、非調和項は、(14) 式の一次項のみでは不十分で、

$$C_{ah} = bT + cT^2 + dT^3 \quad (15)$$

と表わすべきであるとした(後述する欠陥生成項とする考え方もあるが、その場合欠陥生成項と仮定して得られた欠陥濃度が実際高温から急冷した試料の欠陥濃度より10倍以上も大きいことからそれが主たる寄与ではないとしている)。Cezairliyan と McClure²⁰⁾ が直接加熱ペ

ルス型熱容量計を用いて測定したWの1900~3600Kの熱容量の解析結果をFig. 3に示す²¹⁾。図の結果は、測定された熱容量 C_p が、

$$C_p = 3RD(\theta_b/T) + rT + dT^3 \quad (16)$$

で与えられることを示す。Hochは温度が3400K(Fig. 3の横軸目盛11付近)以上で直線より上側にずれるのは後述の欠陥生成項であると説明している。

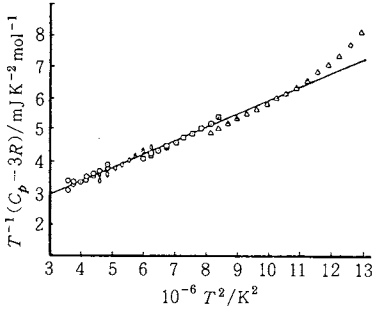


Fig. 3 Analysis of heat capacity of tungsten²¹⁾.

3.3 膨張項

膨張項 C_d は次式で表わされる。

$$C_d = C_p - C_V = (V\beta^2/\kappa)T = C_V\Gamma\beta T \quad (17)$$

ここで、 β ：体膨張係数、 κ ：等温圧縮率、 V ：分子容、 Γ ：Grüneisen定数($\beta V/\kappa C_V$)である。各物性値のデータがない場合は、(i) C_d の項は他の項に比べて小さい。(ii) Γ の温度変化は非常にゆるやかでかつ1~3の中に入る。などの理由で、 Γ を一定とおいて C_d が評価される。あるいは、半経験式、

$$C_d = AC_p^2 T \quad (18)$$

を用いて、係数 A を決定することにより評価する方法もある。

3.4 伝導電子項

伝導電子項 C_e は次式で与えられる。

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 g(\epsilon_F) V k^2 T = rT \quad (19)$$

ここで $g(\epsilon_F)$ はフェルミレベルでの状態密度、 V は比容、 r は電子熱容量係数である。 r は低温熱容量データより、(12)式を用いて T^3 に比例する格子振動調和項を分離して得られる。低温熱容量データがない場合は、 r はパワリ常磁性磁化率 χ のデータからも評価される。即ち、

$$g(\epsilon_F) = \chi / \mu_0 m_B^2 \quad (20)$$

の関係式と(19)式から r が得られる。但し、(20)式で、 μ_0 は真空中の透磁率、 m_B はボーア磁子である。パワリ常磁性磁化率から評価された MoO_2 の電子熱容量の結果をFig. 4²²⁾に示す。Fig. 4では、それぞれ独立に評価して得られた C_h 、 C_d 、 C_e の和と測定値のベースラインと

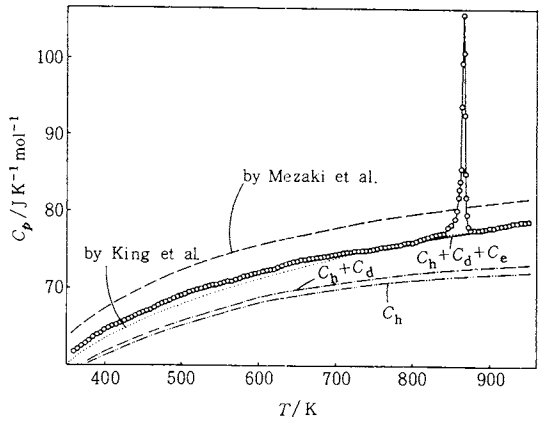


Fig. 4 Heat capacity of MoO_2 ²²⁾. The dotted and broken lines represent the data obtained by the drop method^{23,24)}.

はほぼ一致している。

電子熱容量係数 r は、比較的狭い温度範囲では一定と見なしてさしつかえないが、広い温度範囲の解析に用いる場合には注意を要する。例えばV、Cr、Tiなどの遷移金属の r が温度と共に2倍程度は変わり得ることが理論的にも実験的にも示されている²⁵⁾。

3.5 磁性項

磁性項 C_m は、強磁性体についてはマグノンの状態密度 $g(\omega)$ が $\omega^{1/2}$ に比例するため、次式のように $T^{3/2}$ に比例する式として表わせる。

$$C_m = RC^f (kT/2JS)^{3/2} \quad (21)$$

ここで、 S ：スピン量子数、 J ：交換積分、 C^f ：結晶構造により決まる定数である。反強磁性体の場合は、 $g(\omega)$ が ω^2 に比例するため T^3 に比例する。

$$C_m = RC^{af} (kT/2J'S)^3 \quad (22)$$

ここで J' は交換積分、 C^{af} は定数である。

但し、(21)、(22)式が使える範囲は低温に限られ、室温領域までこれらの式が適用された例を知らない。比較的高温までスピン波理論^{26,27)}が適用された例として $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ¹⁴⁾の場合がある。Fig. 5に分離された C_m の測定値を示す。低温部分の計算は、スピン波理論より

$$C_m = F_1 + F_2 + E(12 J_{AB} S_A / kT) + (1/3)E(24 J_{AB} S_B / kT) \quad (23)$$

と表わされる。 F_1 と F_2 はスピン波の音響学的及び光学的分枝による項であり、あとの2項はアインシュタイン関数で表示されたスピン波の光学的分枝による項である。 J_{AB} はスピネルのA-Bサイト間の交換積分、 S_A 、 S_B はA及びBサイトの平均スピン数である。 F_1 は、

$$F_1 = 0.113R(kT/Z)^{3/2} \quad (24)$$

と表わされる。 Z は $Z = 11 J_{AB} S_A S_B / 2(2S_B - S_A)$ で、

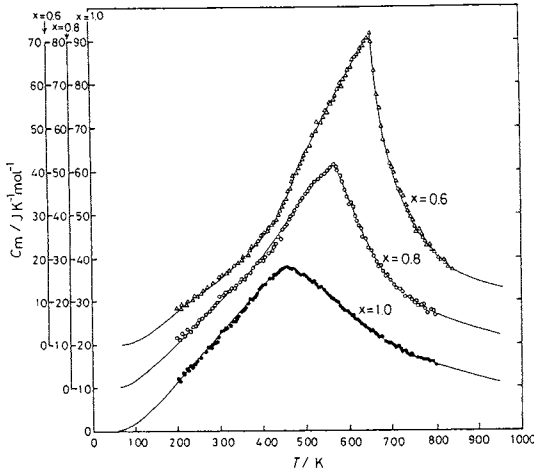


Fig. 5 Magnetic heat capacity of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ¹⁴⁾. Vertical axis is shifted upward by 10 and 20 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ for $x=0.8$ and $x=0.6$, respectively.

この項は(21)式に対応する。0K付近では(23)式の第1項が支配的で、200K付近では第3、4項が支配的となる。 J_{AB} を調節可能なパラメータとして200Kでの C_m の測定値に(23)式をフィットしたのがFig.5の低温部分の外挿曲線である。このフィットによって得られた J_{AB} は、 $\text{Fe}_{2.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{2.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$ 、 Fe_2CrO_4 に対してそれぞれ2.43, 2.24, 2.22 meVと得られ、これらと直接比較すべきデータはないが、 Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 に対して得られている中性子非弾性散乱などによる測定値、2.4, 2.28 meVと近い値である。

3.6 格子欠陥生成項

個体は融点近くで格子欠陥の生成を引き起こし、これが熱容量の寄与の一つとなる。

$$C_f = (\xi_f \Delta H_f^2 / RT^2) \exp(-\Delta H_f / RT) \quad (25)$$

ここで ξ_f は欠陥生成エントロピー項、 ΔH_f は欠陥生成エンタルピーである。Brooks¹⁶⁾はCuの高温熱容量を解析して、 ΔH_f として1.0 eVを得、これが他の方法で得られているCuの欠陥エンタルピーにはほぼ一致することを確認している。同様な解析がAl²⁸⁾、 MoO_3 ²²⁾についても行なわれている。但し、あとで UO_2 の例について述べるように、過剰熱容量の温度に対する増加の仕方がArrhenius型だからといって必ずしもそれが格子欠陥生成項であるとは結論できない。欠陥生成エンタルピー、欠陥濃度、融点との関係など諸条件を点検する必要がある。

3.7 ショットキー項

ショットキー項 C_{sh} は、基底状態にある電子が励起準位に励起されることによる寄与²⁹⁾で、軌道による寄与と

も呼ばれる。各励起準位を E_i 、縮重度を g_i として、電子励起に関する分配関数 Q は、

$$Q = \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i / RT) \quad (26)$$

と表わされ、平均エネルギー \bar{E} は、 $E_0=0$ として、

$$\bar{E} = Q^{-1} \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i / RT) \quad (27)$$

となる。従って、 C_{sh} は次式となる。

$$C_{sh} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = Q^{-2} R^{-1} T^{-2} \left[Q \sum_{i=1}^n g_i E_i^2 \exp(-E_i / RT) - \left\{ \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i / RT) \right\}^2 \right] \quad (28)$$

励起準位が1個だけの時は次式となる。

$$C_{sh} = R(E_1/RT)^2 (g_1/g_0) \frac{\exp(-E_1/RT)}{\{1 + (g_1/g_0) \exp(-E_1/RT)\}^2} \quad (29)$$

(29)式は、 $T \ll (E_1/R)$ では、

$$C_{sh} = R(g_1/g_0)(E_1/RT) \exp(-E_1/RT) \quad (30)$$

$T \gg (E_1/R)$ では、

$$C_{sh} = R g_0 g_1 (g_0 + g_1)^{-2} (E_1/RT)^2 \quad (31)$$

となる。

ショットキー熱容量解析の例としては、Fig.1の所で述べたように UO_2 ³⁾、 PuO_2 ⁴⁾の1300K程度あたりまでの過剰熱容量をよく説明している。次に、Th金属について試みられた解析例³⁰⁾をFig.6に示す。測定値 C_p は、

$$C_p = C_h + C_d + C_e + \Delta C \quad (32)$$

として解析され、 C_h は(11)式より $\theta_D = 155\text{K}$ として得られ、 C_d 及び C_e はそれぞれ(17)及び(19)式より得られている。図中3で示された実線が $C_h + C_d + C_e$ を示し、実測値と実線3との差を ΔC として、 $RT^2 \ln \Delta C = 1/T$ に

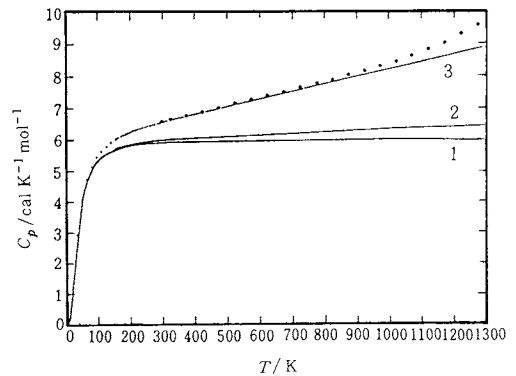


Fig. 6 Heat capacity of Th metal³⁰⁾.
1, C_h ; 2, $C_h + C_d$; 3, $C_h + C_d + C_e$.

対してプロットして直線が得られ、傾きからエンタルピー項 0.68 eV を得た。これだけからは、(25)式で示される格子欠陥生成項か或いは(30)式で示されるショットキー項かは区別できないが、 $1/T \rightarrow 0$ の切片から得たエントロピー項を評価して、 ΔC はショットキー項による寄与と結論された。

この解析は見事な解析例のように見えるが、その後、Nakamura ら⁹⁾により Th 金属の熱容量の測定が行なわれた結果、高温熱容量の値は Fig. 6 の値より小さく、過剰熱容量の解析結果も温度の一次に比例する項のみで説明でき、(30)式の項は含まないと結論された。また電子励起単位に関する理論的計算や、XPS による実測値も 0.68 eV の値を示さないことが分っている⁹⁾。

3.8 電子-ホール対形成による項

高温では電子-ホール対形成 (Small polaron の形成) による励起状態が生じ、それによる熱容量 C_{eh} は、

$$C_{eh} = (\xi_{eh} \Delta H_{eh}^2 / RT^2) \exp(-\Delta H_{eh} / RT) \quad (33)$$

と表わされ、(25)式の欠陥生成項と同じ形をしている。但し ξ_{eh} と ΔH_{eh} は電子-ホール対形成のエントロピー及びエンタルピー項である。例として、Browning³¹⁾による UO_2 の熱容量の解析例を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に於て、1 は断熱法³⁾、2~4 と 6 は落下法^{32~35)}、5 は直接加熱パルス法³⁶⁾による測定データ(このうち落下法ではエンタルピーが得られるので、温度微分をとることにより熱容量を得ている)であり、A~E は熱容量の解析結果

を示す。A は C_h の項で Fig. 2 の振動数分布をもとに計算された。ここでまず気付くことは、融点 (~3120 K) 直下での熱容量が格子振動調和項の高温極限の値 (Dulong-Petit の値: $9R \approx 75 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の3倍近くにもなっているということである。高温になればなる程、格子振動調和項より他の項が重要になってくることを示す良い例である。B, C, D はそれぞれ非調和項、膨張項、ショットキー項を評価して付加えたものである。問題は E と D の差が何に由来するかという点に集中する。Szwarc³⁷⁾ は、これを Frenkel 型の酸素の格子欠陥生成による寄与として解析し、1.55 eV/defect という生成エンタルピーを得た。Kerrisk と Clifton³⁸⁾ も同様な解析で 1.64 eV/defect を得ている。ところが最近、Harding ら³⁹⁾ は理論計算を行なった結果、Frenkel 型欠陥を生成するには 5 eV/defect のエネルギーが必要だとし、電子-ホール対の形成:



は 1.64~1.74 eV のエネルギーで起こることを示し、高温での熱容量の急激な増加は電子-ホール対形成によるものだとした。これに先立つ Catlow³⁹⁾、Thorn ら⁴⁰⁾ の理論的検討、融点近くの高温領域での熱伝導率の著しい増加の評価⁴¹⁾ のいずれもが(34)式の反応の寄与が大きいことを支持している。ところが、ごく最近、Browning ら⁴²⁾ が更に異説を展開している。即ち、Fig. 7 の E と D の差に相当する過剰熱容量は電子-ホール対形成項 (0.93 eV のエンタルピー) と、2500 K 以上で寄与してくる diffuse な構造転移による熱容量異常の和から成っているとされている。このような議論の成立する根拠として、彼らは 2950 K における ThO_2 の構造転移による熱容量異常の存在⁴³⁾ をあげている。

4. 相転移熱容量

相転移に関する熱力学・分子論については高温、低温の区別はなく、既に前々回の講座⁵⁾で秀れた解説がなされているので、ここでは簡単に触れる。

相転移は何故起こるか? という問いに対する答えは物質系が常にギブスエネルギー G が最小になる状態をとろうとするためである。ある物質の低温相を昇温して行くと、はじめは低温相のギブスエネルギー G_L は

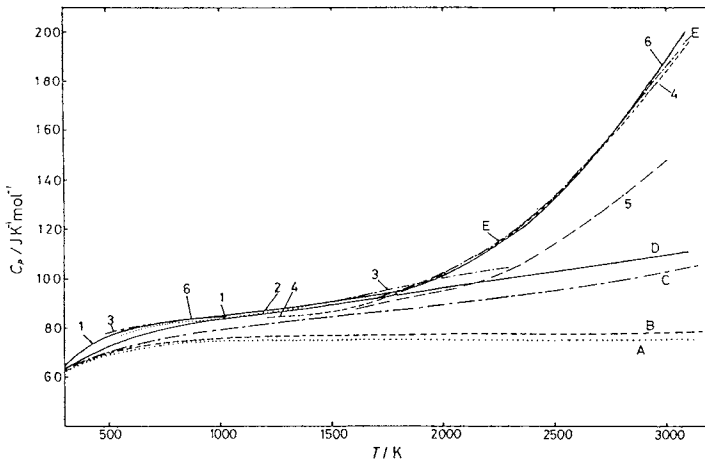


Fig. 7 Heat capacity of UO_2 at high temperatures measured by various authors: 1, Grønvdal *et al.*³⁾; 2, Fredrickson and Chasanov³²⁾; 3, Ogard and Leary³³⁾; 4, Hein *et al.*³⁴⁾; 5, Affortit and Marcon³⁶⁾; 6, Kerrisk and Clifton³⁵⁾. A, B, C, D and E show the resolved heat capacities evaluated by Browning³¹⁾: A, C_h ; B, $C_h + C_{ah}$; C, $C_h + C_{ah} + C_d$; D, $C_h + C_{ah} + C_d + C_{sh}$; E, $C_h + C_{ah} + C_d + C_{sh} + C_{eh}$.

高温のそれ G_H に比べてかなり小さいが、次第にその差は小さくなり、転移温度でその差はゼロになる。それより高温では G_H が G_L より小さくなる。 G_H が高温において G_L より小さくなるのは高温相の微視的状態数が低温相のそれより多いため、言換えると高温相のエントロピー $-S_H$ が低温相のそれ S_L に比べて大きいから、 T の増大と共に G の減少に大きく寄与するためである。逆に低温に於て G_L が G_H より小さく保てるのは、低温に於ては S_L が小さい、即ち系が規則的配置をとっているためエントロピー的に安定であり、低温相のエントロピー H_L が高温相のそれ H_H より小さく、更に低温であるためにエントロピー項があまりきいてこないためである。つまり相転移によってエントロピー S もエントロピー H も増加するわけで、その結果は過剰熱容量 ΔC_p として観察される。

$$\Delta C_p = T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \quad (35)$$

但し、 ΔS と ΔH は転移領域における過剰エントロピーおよびエントロピーで、一次相転移点では ΔS , ΔH が有限値、温度 T の増分がゼロとなるので、 ΔC_p が無限大となる。

物質系のギブスエネルギーを決定する要因としては、系を記述する微視的因子の全てが含まれる。例えば、フォノン、電子(伝導電子、励起単位、バンド構造など)、スピン、分極性、原子や原子価の配置などである。例えばフォノンの状態の変化は構造転移、バンド構造の変化は金属-非金属転移、スピン状態の変化は磁性転移、分極状態の変化は誘電転移、原子や原子価の配置の変化は原子や原子価の規則-不規則転移となって表われる。ここで注意すべきことは、例えば金属-非金属転移については、電子のバンド構造の変化のみに着目すれば良いのではないということである。バンド構造の変化は格子系にも変化を引起し構造変化を伴う。従って熱容量の解析には両方の要素を考慮しなければならない。格子系への影響が最も少ないと考えられる磁性転移に於てさえ、厳密に見れば何らかの構造的変化を伴っているはずである。相互作用し得る微視的状態の全てを含む系のギブスエネルギーが最小になるように微視的状態が変化するからである。相転移が起こる場合の微視的変化と巨視的変化をつなぎ合わせて議論するパラメータとして規則度 (order parameter) を用いて相転移の理論が展開されることが多い。

4.1 Bragg-Williams の理論と原子の規則-不規則転移

この理論は合金の規則-不規則転移についてなされたものだが、単純ではあるが、おおよその像を与え、磁性

転移など、他種の相転移にも適用が可能である。

β -真ちゅう (CuZn) は低温相では Zn が bcc 構造の頂点の位置を、Cu が体心の位置を占め規則的に配列している。高温相では完全に不規則で Zn, Cu が頂点と体心位置を 1/2 の確率で占める。今、原子が“正しい位置”(規則位置)にある総数を W 、“違った位置”にある総数を R とすると、規則度 s は、

$$s = (R - W) / (R + W) \quad (36)$$

で定義される。完全規則化の時 $s = 1$ 、完全不規則の時 $s = 0$ である。系の内部エネルギー $E(s)$ は s をパラメータとして次式で表わされる。

$$E(s) = E(0) - (1/4)NZVs^2 \quad (37)$$

$$V = (1/2)(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB} \quad (38)$$

ここで $E(0)$ は不規則状態 ($s = 0$) での内部エネルギー、 Z は配位数 (CuZn の場合 $Z = 8$)、 V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} は、AA, BB, AB 対の相互作用エネルギーである。(37)式は s が減少(温度が増加)するに従って内部エネルギーが増加することを示す。 N 個の位置にそれぞれの原子を配置するときの場合の数 $g(s)$ は次式で表わされる。

$$g(s) = \left[\frac{(N/2)!}{\frac{N}{2}(1+s)! \frac{N}{2}(1-s)!} \right]^2 \quad (39)$$

従って、規則度が s_1 から s_2 に変化した時のエントロピー変化 ΔS_{conf} は次式で与えられる。

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln g(s_2) - k \ln g(s_1) \quad (40)$$

完全規則から完全不規則化への変化は、 $s_1 = 1$, $s_2 = 0$ として、 ΔS_{conf} は $R \ln 2$ となる。配置に関する分配関数 $P(s)$ は次式で与えられる。

$$P(s) = \left[\frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\frac{N}{4}(1+s)! \frac{N}{4}(1-s)!} \right]^2 \exp \left\{ -E(0)/kT + \frac{1}{4}NZVs^2/kT \right\} \quad (41)$$

これより $\partial P(s)/\partial s = 0$ の条件より、

$$s = \tanh(ZVs/2kT) \quad (42)$$

が導かれる。また、転移温度 T_c では、

$$ZV = 2kT_c \quad (43)$$

の関係が成立つ。(42)式より s と T の関係を示したのが Fig. 8 の実線である。Fig. 8 で規則度 s が T_c まで連続的に変化してゼロになっている。このように s が T_c でゼロになるまで連続的に変化する相転移は二次の相転移となる。これに対して s が T_c で不連続に変化(例えば、 T_c より低温では s が 0 と 1 の間の値、高温側ではゼロになるような変化)する場合是一次の相転移となる。CuZn の相転移に関して熱容量の測定結果⁴⁴⁾(実線)と、(42)式をもとに計算した熱容量⁴⁵⁾(一点鎖線)を Fig. 9

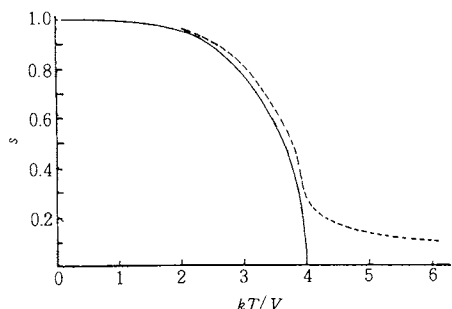


Fig. 8. Long-range order parameter according to Bragg-Williams model⁴⁵⁾ and an example of short-range order parameter⁴⁶⁾ for β -brass as a function of temperature. The solid line and the broken line represent the long-range and short-range order parameter, respectively.

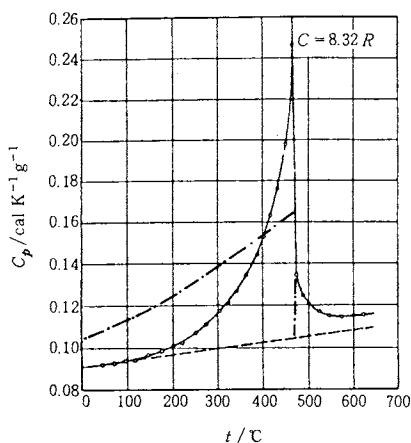


Fig. 9 Heat capacity of β -brass⁴⁴⁾. The broken line represents the baseline estimated by using Kopp-Neumann law and the chain line represents the calculated heat capacity using the Bragg-Williams model⁴⁵⁾.

に示す。図から分るように実測値の熱容量異常の方がモデル計算よりずっと鋭いピークをなしており、また転移温度以上で過剰な熱容量が残っている。この原因としては、(36)式で定義された規則度は長距離規則度と呼ばれ結晶全体の平均(分子場近似と呼ばれる)としての意味しか持っておらず、短距離相互作用が考慮されていないことが挙げられる。短距離相互作用を考慮した様々な理論が提出されているが、その一例⁴⁶⁾(CuZnの短距離秩序度の温度依存性)をFig. 8に破線で示す。この短距離秩序度は低温での実測の熱容量曲線をより良く説明し、また長距離秩序度がゼロになる転移温度以上でも有限な値を示し、Fig. 9の高温での過剰熱容量として寄与し、X線回折の結果とも定性的に一致している⁴⁶⁾。(43)式

より、転移温度を決定する因子は ZV という相互作用エネルギーに関係した量であり、これが大きいと転移温度が高くなる。Fig. 8, Fig. 9から分るように、相転移熱容量を正確に解析するためには、絶対零度付近から $2T_c$ 程度までのデータが必要となる。即ち、 $T_c = 100$ Kの場合は、 200 K程度までのデータがあれば良いことになるが、 $T_c = 1000$ Kの場合は絶対零度付近から 2000 K程度までのデータが必要となる。このような広い温度領域の熱容量測定は、一台の熱量計では無理である。このようなことは合金の規則-不規則転移だけに限らず、他の相転移についても言える。低温のデータがないまま解析せざるを得ない場合も多い。

4.2 原子価の規則-不規則転移

U_4O_9 は 350 K 付近で、Fig. 10 に示すような λ -型熱容量異常⁴⁷⁾ を示し、電気伝導率は Z 型ジャンプ⁴⁸⁾ を示す。帯磁率及び誘電率の測定から磁性的または誘電的な相転移ではないことが明らかになり、この相転移は U^{4+} と U^{5+} の間の原子価の規則-不規則転移によると結論された⁴⁸⁾。 U_4O_9 中のウランの平均原子価が 4.5 であり、低温では U^{4+} と U^{5+} が規則的に配列している。それが転移温度付近になると電子のホッピングの確率が急激に高くなり、原子価の配列の不規則化が進行するものと考えられる。この相転移では、原子価配置の不規則化が格子系にも大きな影響を与え、転移温度付近での格子収縮、フロライト型陰イオン位置から、ある定まった格子間位置への酸素原子の移動となって表われる⁴⁸⁾。Fig. 10 には、 $UO_{2.228}$ と $UO_{2.250}$ の熱容量異常が示してあるが、このように不定比性のわずかな違いにより、転移温度、相転移熱容量、転移エントロピーが大きく違うのは、主として不定化性の違いにより格子間位置への酸素原子の移動の割合が違うことによる。Fig. 11 に酸素原子の移動によるエントロピー変化、 ΔS_d の計算値⁴⁷⁾ (転移前後の X 線の超格子線強度をもとに計算) と原子価の不規

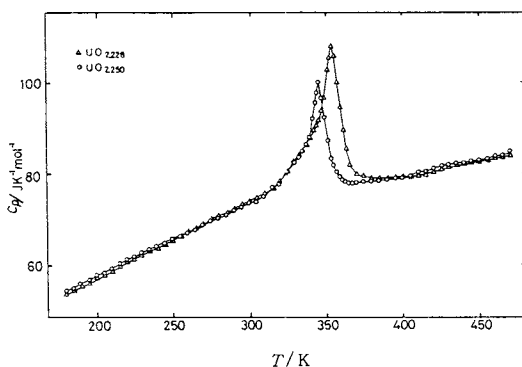


Fig. 10 Heat capacities of $UO_{2.228}$ and $UO_{2.250}$ ⁴⁷⁾.

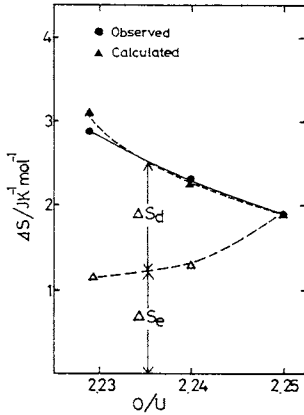


Fig. 11 The observed and estimated entropy change during the phase transition of U_4O_{9-y} as a function of O/U .

則化によるエントロピー変化, ΔS_e , の計算値⁴⁹⁾(電気伝導率のZ型ジャンプ幅をもとに計算)の和と実測値との比較を示す。両者の一致は良いと考えられる。このように不定比化合物の相転移を知ろうとする場合、不定比性をパラメータにして熱容量異常を測定するのは一つの有力な方法である。

4.3 磁性転移

強磁性転移の場合の分子場近似による記述はWeissの理論として知られ, M_s を自発磁化, μ を磁性単位として,

$$M_s = N\mu \tanh(M_s T_c / N\mu T) \quad (44)$$

と表わせる。この式は、合金の場合のBragg-Williamsの近似の式(42)と同様である。もちろん、近距離相互作用を考慮した理論も数多く出されている。磁性イオンのスピンを s とすると、スピン状態は $(2s+1)$ 個の状態をとり得るから磁性転移によるエントロピー変化 ΔS_m は、 $R \ln(2s+1)$ と表わせる。スピネル型化合物 $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ の磁性熱容量をFig.5に示したが、4.1でも述べた通り、転移温度が高いと一つの熱量計による測定だけでは十分に熱容量を解析することができず、この例では、低温側及び高温側を理論式を用いて外挿している¹⁴⁾。この化合物のスピンの不規則化によるエントロピー変化 ΔS_{spin} は、 $Fe^{2+}(s=2)$, $Fe^{3+}(s=5/2)$, $Cr^{3+}(s=3/2)$ のスピンを考えて、

$$\Delta S_{spin} = R[\ln 5 + (2-x) \ln 6 + x \ln 4], \quad 0 \leq x \leq 2 \quad (46)$$

となる。この関係はFig.12に破線で示した。Fig.12で実測値と ΔS_{spin} の間には差があり、この差は4面体又は8面体位置にある Fe^{2+} (Cr含有量によりその比が異なる)のショットキー熱容量の寄与によるものとして説明

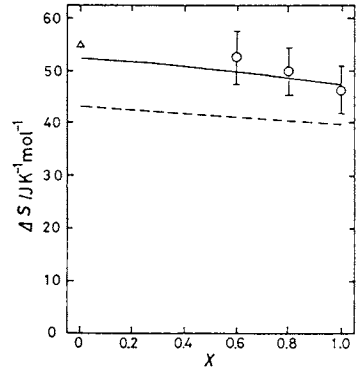


Fig. 12 Entropy changes for the magnetic transition of $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ ¹⁴⁾. The entropy change for $x=0$ (Fe_3O_4) is obtained from ref. 50. The broken line represents eq. (46).

された¹⁴⁾。

4.4 誘電性転移

誘電性転移においては、磁性転移に於てスピんに相当するものを分極 P に置換えて考えれば良い。BaTiO₃の400K付近の強誘電性相転移に基づく熱容量異常(ac法による測定)の例⁵¹⁾をFig.13に示す。BaTiO₃はこの温度付近で誘電率の急激な変化を示し、また結晶構造が正方晶から立方晶に変化する。図から分るように熱容量は転移点に於て無限大であり、一次の相転移であることを示している。BaTiO₃のような強誘電体のギブスエネルギーは、分極 P に関する偶関数として次のように展開される。

$$G = G_0 + \frac{1}{2} x P^2 + \frac{1}{4} \xi P^4 + \frac{1}{6} \zeta P^6 \quad (47)$$

ここで、 G_0 は P に無関な定数、 x, ξ, ζ は実験的に定まる定数である。これより異常熱容量 C_{fe} は、

$$C_{fe} = \frac{T}{2} \frac{dx}{dT} \frac{dP_s^2}{dT} - \frac{T}{4} \frac{d\xi}{dT} \cdot \frac{dP_s^4}{dT} \quad (48)$$

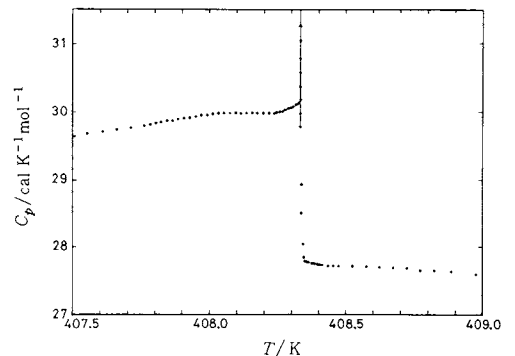


Fig. 13 Ferroelectric heat capacity of BaTiO₃⁵¹⁾.

$$P_s^2 = (-\xi + \sqrt{\xi^2 - 4\zeta x}) / 2\zeta \quad (49)$$

と表わせる。(48)式を用いて計算された C_{fe} はFig. 13の転移温度付近の熱容量曲線の形、転移温度に於ける熱容量のギャップをよく説明している⁵¹⁾。

4.5 金属-非金属転移

多くの金属酸化物は、常温付近で絶縁体又は半導体であるが、あるものは高温で電子構造の変化を起こし、金属伝導性を示し、これに伴い、電気伝導率、体積、帯磁率、熱容量などに異常な変化を引き起こす。NbO₂を例にとると、1070 K付近で、構造的には低温相の歪ルチル型から高温相のルチル型へ、電子構造としては、*a* 軸方向では半導体のままで変化しないが、*c* 軸方向では半導体から金属伝導性へと変化する。Fig. 14 にNbO₂の熱容量の測定結果⁵²⁾(直接加熱パルス法で測定)を示す。図で $C_h + C_d$ は推定された格子熱容量と膨張項の和であり、それと実測値との差は相転移に基づく過剰熱容量である。過剰熱容量から得られた過剰エントロピー 9.35 J K⁻¹ mol⁻¹は、構造変化による寄与 4.31 J K⁻¹ mol⁻¹とバンド構造変化による寄与 5.71 J K⁻¹ mol⁻¹(モデルを用いて計算)の二つから成るとしては説明される⁵²⁾。

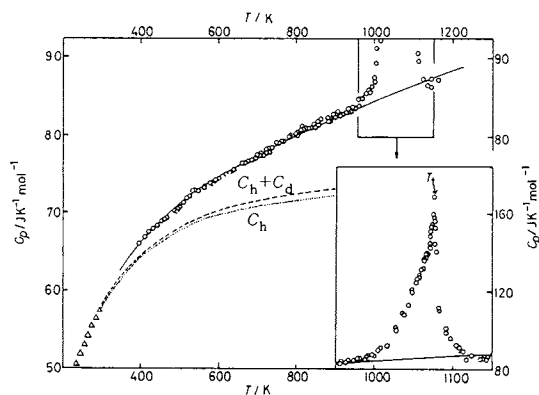


Fig. 14 Heat capacity of NbO₂⁵²⁾.

4.6 構造相転移

今まで述べてきたように、構造転移という名前がつけられていない場合でも多くの相転移は構造的な変化を伴っている。ここで述べる相転移は構造変化以外の変化が比較的小さいと考えられる場合を扱う。Jahn-Teller 転移と呼ばれている転移では、低温に於て結晶場分裂により低対称性の場にある Jahn-Teller イオンが高温になると縮退したレベルに上ることによって高対称性の結晶構造をとるようになる。その時のエントロピー変化は、高温相の縮退度を *M* とすると $R \ln M$ となる。例えば Reznitzkii⁵³⁾は、CuCr₂O₄のDTAの吸熱曲線よりエントロピー変化を評価し、 $R \ln 2$ に近い値を得ている。

これ以外の構造相転移としては、原子のわずかな変位によるフォノン・モードの不安定化によるもの(変位型相転移)があり、変位の大きさが小さいことから具体的にどのような変位であるか解明されていないものが多い。この種の相転移のエントロピー変化が小さいのが特徴である。例えば Fig. 4 に示した MoO₂の相転移²²⁾では、MoO₂が低温から金属伝導性を示し、磁氣的、誘電的または、金属-非金属転移とは考えにくく、構造を形成する単位となっている歪んだ MoO₆ 8 面体のわずかな変位による相転移と推定されるが、まだその証拠は提出されていない。その相転移エントロピー変化も 0.03 *R*程度と非常に小さい。

4.7 相転移熱容量の熱量計依存性

相転移に基づく熱容量異常の転移点近傍の解析のために、熱容量と温度の分解能が大きいことが望まれる。そのような解析の場合、転移前及び転移後の過剰熱容量が $(T - T_c)/T_c$ (T_c : 転移温度)のべき乗で整理され、べきの値がいろんなモデルによる理論値と比較して議論されるため、 T_c により近いデータがある程その議論が有効となるからである。その目的では ac 法が最も秀れているというべきであろう。ac 法では mK オーダーの温度分解能を持つ⁵⁴⁾。但し、熱容量の絶対値の決定には大きな誤差を伴うこと、潜熱の熱量を決定することができないという決定を持つ点に注意する必要がある。断熱ネルスト法では、ac 法に次いで高分解能の測定が可能である。低温では高分解能測定をするための熱量計⁵⁵⁾が開発されているが、高温ではそのような特別に設計された熱量計がないので、転移点近傍の解析のためには注意深い測定が必要であろう。

断熱型直接加熱法⁵⁶⁾の場合は、試料断面積が一様であれば瞬時に一様に加熱されるので、原理的には高分解能の測定が可能であると考えられるが、装置上の工夫が必要である。またフラッシュ法では、レーザーや電子ビームが短時間の間に試料表面に照射されるので(試料の熱拡散率の大きさにその程度が依存するが)、試料のごく表面の温度が急上昇し、ゆっくり熱平衡値に近づくので分解能が低下する。

断熱型熱量計で連続加熱方式によって相転移点近傍の熱容量を測定する場合は、伝達加熱方式であるため試料への伝熱が瞬時には起こらないので、試料に吸熱が起ると試料温度計の温度が試料温度より高い値を示すので、熱容量異常が高温側にずれ、かつピークがなだらかになる。DSCによる熱容量異常の測定についても同様のことが言えよう。

落下法による測定は、もともとエンタルピー測定であり、その温度微分により熱容量に換算されるので、熱容

量異常の形状を把握することは無理である。特に、測定点の間隔が広い場合は、相転移点を見逃してしまうこともある。Fig. 4のMoO₂の865Kの熱容量異常は、落下法による測定^{23,24)}では観測されていない。また落下法による測定の場合、試料が高温から急冷されるので、相転移によるエンタルピー変化を必ずしも反映しない。

5. 高温熱容量の推定方法

工学的要請から、或いはそれ以外の熱力学的検討などから、測定データがなくても熱容量を推定したい場合がある。熱容量を推定する場合の第一の問題は、その物質に相転移があるかどうかという点である。他の物性値から相転移の存在、その温度、機構などが分っている場合は、そのエントロピー変化の予想がつくので、相転移による熱容量の推定も適当なモデルを仮定すれば不可能ではない。しかし、一般にそのようなデータがそろっていない熱容量データだけがないということはまれである。

相転移がない場合の熱容量 C_p は、3.の所で述べたように、

$$C_p = C_h + C_{ah} + C_d + C_e + C_m + C_f + C_{sh} + C_{eh} \dots \quad (50)$$

と表わせる。これらの各項を推定するに足る物性データがあれば C_p の推定ができるはずである。 C_h の項はデバイ温度のデータがあれば評価できる。デバイ温度のデータがなくても、デバイ温度と同じ程度の高温であれば、デバイ温度を粗く推定して、 C_h を $3nR\{1 - (1/20)(\theta/T)\}^2$ とすれば良い (n は nN 個の原子が1モルを形成するときの原子数: UO_2 では $n=3$)。温度領域によっては、 C_h を $3nR$ とおいて差しつかえない。 C_{ah} , C_d , C_e …なども3.で述べた方法に従って、対応する物性データから計算すれば良い。しかし、現実には、これらの物性データの全てを得ることは困難であるので、ある程度の誤差は覚悟しても熱容量を推定する方法が望まれることになる。

合金の場合には、Kopp-Neumannの法則より構成元素の原子熱容量 C_{p1} , C_{p2} … C_{pn} とそれぞれの原子存在比 X_1 , X_2 … X_n から、

$$C_p = \sum_{i=1}^n C_{pi} X_i \quad (51)$$

と計算できる。Fig. 9には、Cu, Znの原子熱容量データと(51)式を用いて推定された β -真ちゅうの熱容量データが破線で示されているが、低温領域でこれが実測値に一致している。従って、この破線で示した熱容量曲線を β -真ちゅうのベースラインとして利用し、過剰熱容量の算出が可能となる。(51)式の成功は、金属の熱容量が、格子振動項、膨張項、伝導電子項の三つより成って

おり、しかもそれらが合金を作ってもあまり変化がないか、或いはデバイ温度、膨張係数、等温圧縮率、電子状態密度などの物性値に近似的に加成性が成立つことが原因と考えられる。

(51)式を合金だけではなく、化合物にも適用できれば、有用である。その場合、(51)式の意味としては、化合物の熱容量は、それを構成する物質の熱容量の混合物と等しいということになる。混合物ではなく化合物となった場合に、 C_h , C_d , C_e …などの項がどの程度変化するかが焦点となる。従って、(51)式を用いる場合、性質の似た化合物の熱容量から導出することが必要となる。例えば、 U_4O_9 の熱容量を得るために、

$$C_p(U_4O_9) = 4C_p(U) + \frac{9}{2}C_p(O_2) \quad (52)$$

の式を用いたのでは、全く性質の異なる混合物(U, O₂)より U_4O_9 を組立てているため良い近似とは言えないが、

$$C_p(U_4O_9) = 3C_p(UO_2) + C_p(UO_3) \quad (53)$$

を用いた場合には、結晶構造、電子状態などかなり似ている UO_2 の熱容量をかなり反映した近似となっており、(52)式よりかなり良い近似式であると言える。更に、今のような考え方を一歩進めて、 U_4O_9 は、グラム原子当りの熱容量は UO_2 と全く等しいという近似もあり得る。即ちモル当りの熱容量をグラム原子当りの熱容量に変え、

$$\frac{1}{13}C_p(U_4O_9) = \frac{1}{3}C_p(UO_2) \quad (54)$$

とする方法である。(54)式を U_4O_{9-y} , U_3O_{8-z} など不定比化合物にも適用できる形にすると、

$$C_p(UO_x) = \frac{1+x}{3}C_p(UO_2) \quad (55)$$

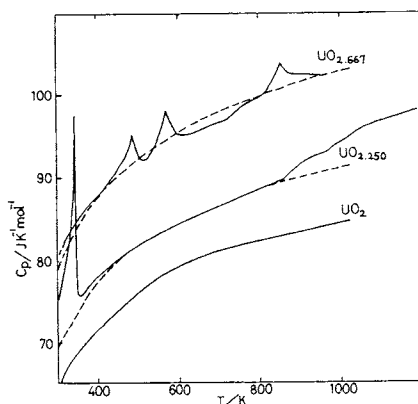


Fig. 15 Heat capacities of UO_2 ³⁾, $UO_{2.250}$ ⁵⁷⁾ and $UO_{2.667}$ ⁵⁸⁾. The broken lines show the estimated heat capacities for $UO_{2.250}$ and $UO_{2.667}$ using equation (55).

Table 1 Heat capacities per mole and per gram-atom of various materials at 800 K.

material	C_p	C_p	estimated excess term
	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}(\text{g}\cdot\text{atom})^{-1}$	
Pt	28.6	28.6	C_e
Cu	27.7	27.7	C_e
BeO	46.7	23.3	—
Al_2O_3	120.3	25.1	—
NbO_2	80.8	26.9	C_e
ThO_2	75.8	25.3	—
PuO_2	90.3	30.1	C_{sh}
UO_2	83.1	27.7	C_{sh}
U_4O_9	356.5	27.4	C_{sh}
U_3O_8	285.7	26.0	(C_{sh})
UO_3	99.0	24.7	—
UC	62.1	31.1	C_e, C_{sh}
U_2C_3	134.3	26.9	C_e, C_{sh}
$\text{Na}_{0.485}\text{WO}_3$	115.2	25.7	(C_e)
$\text{Na}_{0.794}\text{WO}_3$	123.2	25.7	(C_e)
$\text{Li}_{0.363}\text{WO}_3$	112.3	25.7	(C_e)
$\text{Li}_{0.478}\text{WO}_3$	119.2	26.6	(C_e)

が $3R$ より小さくなっている。それ以外の物質では $3R$ を越えているが、予想される過剰熱容量の項が右側の列に示してある。このような表を拡充することによって、熱容量データがない物質についての熱容量の推定がしやすくなると思われる。

6. おわりに

高温熱容量データの意義、解析方法、データのない場合の推定方法などについて述べてきたわけであるが、それぞれの例が筆者の専門領域のものに片寄ってしまったのではないかと懸念される。

概していえば、高温熱容量データの精度が低温のそれに比べて1桁程度劣ること、高温での関連物性データがより乏しいことなどを反映して、高温熱容量の解析は低温の場合に比べてまた不十分な現状である。Th 金属及び UO_2 の例などでも述べたように、より正

となる。ここで、 UO_x は、 U_4O_{9-y} 、 U_8O_{8-2} などを U の1モル当りで表わしたものである。(55)式及び UO_2 の実測値³⁾を用いて計算した $\text{U}_4\text{O}_9(\text{UO}_{2.250})$ と、 $\text{U}_3\text{O}_8(\text{UO}_{2.667})$ の熱容量を Fig. 15 に点線で示す。(55)式で得た $\text{UO}_{2.250}$ の熱容量は実測値⁵⁷⁾と $500\sim 850\text{K}$ の間で、測定誤差内でよく一致している。低温及び高温領域で両者が異なるのは相転移の寄与による。 $\text{UO}_{2.667}$ の場合は、(55)式を用いた値は、実測値⁶⁸⁾の相転移に関係ない部分より若干大きい。これは、 $\text{UO}_{2.667}$ の場合は、 U^{4+} の存在比が実際は少ないのに、 UO_2 の U^{4+} によるショットキー熱容量による寄与を過大評価したためであると考えられる。3成分系の場合には、2成分系の混合物という近似が適切であろう。例えば、 UO_2 に ZrO_2 を10mol% 含んでいる場合、

$$C_p(\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2) = 0.9C_p(\text{UO}_2) + 0.1C_p(\text{ZrO}_2) \quad (56)$$

と計算することになる。

Table 1 は種々の物質の 800K でのモル当り及びグラム原子当りの熱容量を示したものである。 800K を選んだ理由は、多くの物質のデバイ温度が 800K 以下であり、この温度ではほとんどの物質のグラム原子当りの格子熱容量の値が Dulong-Petit の値 ($3R \approx 25\text{JK}^{-1}(\text{g}\cdot\text{atom})^{-1}$) に近づくからである。従って、膨張項以外の過剰熱容量がなければ、グラム原子当りの熱容量は、 $3R$ にほぼ等しいはずである。実際、 ThO_2 、 Al_2O_3 、 UO_3 などの絶縁体では $3R$ にほぼ等しい。 BeO の場合は例外であって、デバイ温度が 1500K 程度と非常に高いため熱容量の値

正確なデータ、信頼できる関連物性データの出現、理論的研究の進展に伴って、解釈が変化してきているものも少なくない。今後の研究の進展に伴って、解釈が変化し、より緻密化するものと思われる。

最後に、原稿に目を通して下さり、数多くの貴重な御教示を頂いた名古屋大学工学部教授・内藤奎爾先生に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 稲場秀明, 神本正行, 高橋洋一, 八田一郎, 熱測定, **11**, 176 (1984).
- 2) 内藤奎爾, 熱温度測定と熱分析, **1974**, 1.
- 3) F. Grønvdold, N. J. Kyseth, A. Syeen, J. Tichý, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 665 (1970).
- 4) L. Manes, "Plutonium 1970 and other actinides", Part 1, p. 254 (1970).
- 5) 徂徠道夫, 松尾隆祐, 熱測定, **11**, 119 (1984).
- 6) G. Dolling, R. A. Cowley, A. D. B. Woods, *Can. J. Phys.* **43**, 1397 (1965).
- 7) 稲場秀明, 山本敏博, 熱測定, **10**, 132 (1983).
- 8) N. W. Grimes, *Spectrochim. Acta* **28A**, 2217 (1972).
- 9) J. Nakamura, Y. Takahashi, S. Izumi, M. Kanno, *J. Nucl. Mater.* **88**, (1980).
- 10) H. Yokokawa, Y. Takahashi, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 445 (1979).
- 11) G. B. Mitra and T. Chattopadhyay, *Acta Cryst.* **A28**, 179 (1972).
- 12) B. K. Samantary, G. D. Nigam, *Phys. Stat. Sol. (a)* **55**, K23 (1979).
- 13) H. Inaba, S. Tsujimura, K. Naito, *J. Solid*

- State Chem.* **46**, 162 (1982).
- 14) H. Inaba, S. Nakashima, K. Naito, *J. Solid State Chem.* **41**, 213 (1982).
- 15) R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Oxford (1955).
- 16) C. R. Brooks, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1377 (1968).
- 17) D. C. Wallace, "Thermodynamics of Crystals" Wiley, New York (1972).
- 18) G. J. Hyland, A. M. Stoneham, *J. Nucl. Mater.* **96**, 1 (1981).
- 19) M. Hoch, *High Temp.-High Press.* **1**, 531 (1969).
- 20) A. Cezairliyan, J. L. McClure, *J. Nat. Res. Bur. Stds.* **75A**, 283 (1972).
- 21) M. Hoch, *High Temp.-High Press.* **4**, 659 (1972).
- 22) H. Inaba, K. Miyahara, K. Naito, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 643 (1984).
- 23) E. G. King, W. W. Weller, A. U. Christensen, *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, **RI5664** (1960).
- 24) R. Mezaki, E. W. Tilleux, T. F. Jambois, J. L. Margrave, *Adv. Thermophys. Properties Extreme Temp. Pres., 3rd ASME Symposium*, Lafayette, Indiana, p. 138 (1965).
- 25) M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katsuki, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1192 (1963).
- 26) N. W. Grimes, *Proc. Roy. Soc. London* **A28**, 2217 (1972).
- 27) T. A. Kaplan, *Phys. Rev.* **130**, 1783 (1963).
- 28) C. R. Brooks, R. E. Bingham, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1553 (1968).
- 29) B. Justice, E. F. Westrum, *J. Phys. Chem.* **67**, 339 (1963).
- 30) D. C. Wallace, *Phys. Rev.* **120**, 84 (1960).
- 31) P. Browning, *J. Nucl. Mater.* **98**, 345 (1981).
- 32) D. R. Fredrickson, M. G. Chasanov, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 623 (1970).
- 33) A. E. Ogard, J. A. Leary, "Symposium of Thermodynamic of Nuclear Materials" (IAEA, Vienna, 1967).
- 34) R. A. Hein, P. N. Flagella, J. B. Conway, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 291 (1968).
- 35) K. F. Kerrisk, D. G. Clifton, *Nucl. Technol.* **16**, 531 (1972).
- 36) C. Affortit, J.-P. Marcon, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.* **7**, 236 (1970).
- 37) R. Szwarc, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 705 (1969).
- 38) J. H. Harding, P. Masri, A. M. Stoneham, *J. Nucl. Mater.* **92**, 73 (1980).
- 39) C. R. A. Catlow, *Proc. Roy. Soc. London*, **A353**, 533 (1977).
- 40) R. J. Thorn, G. H. Winslow, J. S. Zeomek, *J. Nucl. Mater.* **87**, 416 (1979).
- 41) J. C. Killeen, *J. Nucl. Mater.* **92**, 136 (1980).
- 42) P. Browning, G. J. Hyland, J. Ralph, *High Temp.-High Press.* **15**, 169 (1983).
- 43) D. F. Fischer, J. K. Fink, L. Leibowitz, *J. Nucl. Mater.* **102**, 220 (1981).
- 44) H. Moser, *Physik. Z.* **37**, 737 (1936).
- 45) W. L. Bragg, E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London* **A151**, 540 (1935).
- 46) J. M. Cowley, *Phys. Rev.* **120**, 1648 (1960).
- 47) H. Inaba, K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **49**, 181 (1973).
- 48) K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **51**, 126 (1974).
- 49) H. Inaba, T. Matsui, K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **58**, 115 (1975).
- 50) F. Grønvold, A. Sveen, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 859 (1974).
- 51) I. Hatta, A. Ikushima, *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 558 (1976).
- 52) K. Seta, K. Naito, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 859 (1982).
- 53) P. A. Reznitzkii, *Neorg. Mater.* **9**, 435 (1973).
- 54) I. Hatta, A. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 55) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3060 (1975).
- 56) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, K. Seta, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 712 (1979).
- 57) K. Seta, T. Matsui, H. Inaba, K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **110**, 47 (1982).
- 58) H. Inaba, H. Shimizu, K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **64**, 66 (1977).