

ACカロリメータの試作

ACカロリメトリとは、試料を交流的に加熱し、そのときの試料の交流温度振幅から、試料の熱容量を求めるという方法です。この方法の特徴は、①微少量の試料（1 mg程度）での測定が可能であること、②熱容量測定のための温度幅を小さくできる（1mK程度）こと、③測定周波数依存性を調べることができること、などがあげられます。ACカロリメトリによる熱容量測定では、測定周波数に対して次の二つの条件を設定します。その一つは、試料と熱浴との間の断熱条件に相当するものです。試料に加えられた熱が、まわりにある気体を通して熱浴へ逃げるのに要する時間に対して、ACカロリメトリの交流周期が十分短いようにすれば、試料に加えられた交流熱がまわりの熱浴に逃げないようにすることができます。この条件は、試料と熱浴との間の熱抵抗に依存しますが、ACカロリメトリでは測定周波数を変えるだけで容易に断熱条件を満たすことができます。もう一つの条件は、試料を交流的に加熱したとき、試料の全体の温度が一樣に交流的に振動するための条件です。試料の一部を加熱したとき、試料全体の温度が一樣になるまでの時間に対して交流周期が十分長いようにすれば、この条件は

満たされます。この条件は、試料の厚さと熱拡散率に依ります。測定周波数がこれら二つの条件を満たしていれば、試料の熱容量 C は、一周期の間に試料に加えられた熱を Q 、試料の交流温度振幅を T_{ac} 、測定周波数を f とすると、

$$C = Q / (2 \pi f T_{ac})$$

のように表わすことができるので、 T_{ac} を測定することにより試料の熱容量を求めることができます。また、測定周波数が上記の二つの条件を満たしているかどうかは、実験によって簡単に見積ることができます。

図1に測定系のブロック図、図2にカロリメータ本体の断面図を示します。光源としてOHP用のハロゲンランプを用い、チョップされた光を試料に照射することにより、試料を交流的に加熱します。試料の裏面には直径25 μ mのクロメル-アルメル熱電対線が銀ペーストではり付けられていて、それによって試料の交流温度振幅 T_{ac} 、および試料と熱浴間の直流温度差 T_{dc} を測定します。試料に加えられる熱は断続加熱であるため、この熱による試料の温度上昇には、交流成分と直流成分があります。この直流成分のために試料の温度は、熱浴の温度よりだ T_{dc}

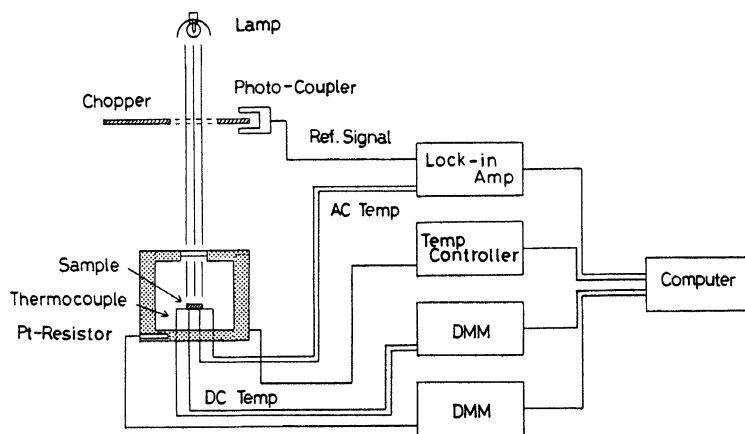


Fig. 1 Block diagram of measurement system.

け高くなります。試料の交流温度振幅はロックイン増幅器（NF 社製5610B）によって測定し、直流温度はデジタルマルチメータによって測定します。熱浴の温度は白金抵抗温度計を用いて測定します。熱浴の温度制御は、D/A コンバーターを用いてコンピューターで行ないます。測定データは、GPIB を介して自動収録できるようになっています。

図3に測定例を示します。試料は α -アルミナ（質量2.46mg）です。測定周波数は3.6Hz、昇温速度は0.3°C/minです。○印は測定値、▲印は文献値を示しています。横軸は温度、縦軸は30°Cにおける試料の熱容量を1とした場合の相対熱容量です。測定された相対熱容量には、銀ペーストの相対熱容量も含まれていますが、試料の相対熱容量に対する銀ペーストの寄与は、0.1%です。文献値との差は1%以内に収まっています。光照射型 AC カロリメータの場合、相対熱容量は精度良く測定できますが、試料に加えられた熱 Q を見積ることが難しいため、絶対値を求めるためには置換法に依らなければなりません。

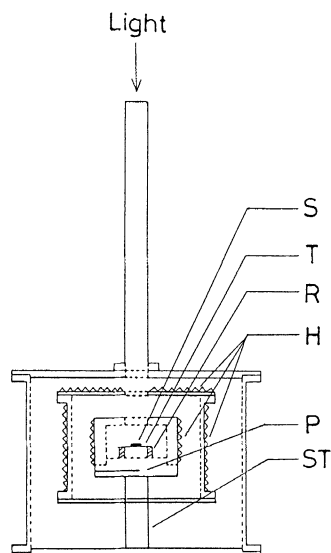


Fig. 2 Cross-sectional diagram of calorimeter.
S : sample, T : thermocouple, R : alumina rod, H : heater, P : Pt-resistor, ST : stainless tube.

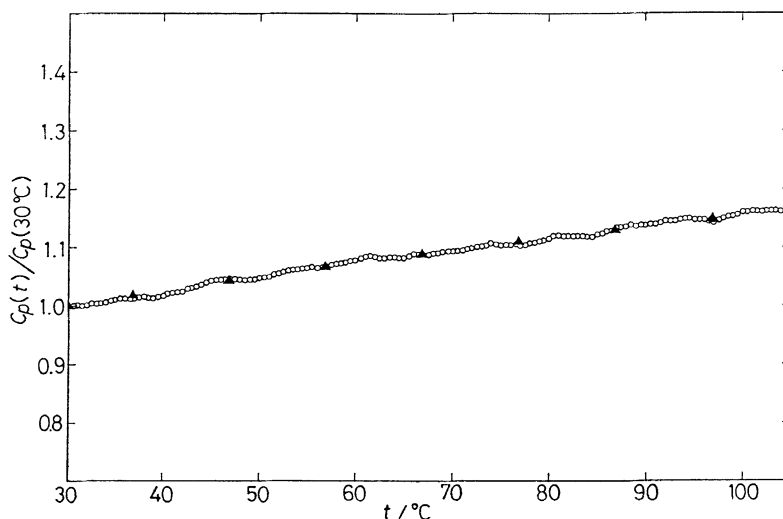


Fig. 3 Relative heat capacity of α - Al_2O_3 .
○ : the present work
▲ : the literature data