OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	トップローディング式断熱型熱量系の開発とガラスの構造緩和測定への応用
Author(s)	山室, 修
Citation	大阪大学低温センターだより. 1997, 99, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10381
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

トップローディング式断熱型熱量計の開発とガラスの構造緩和測定への応用

理学研究科　山　室　　修（内線5399）
E−mail: yamamuro@chem.sci.osaka−u.ac.jp

1．はじめに

断熱型熱量計[1]は，熱容量絶対値が高い精度・確度（$\Delta C_p/C_p \sim 10^{-3}$）で得られる点，非常に長い緩和時間（$10^2 < \tau/s < 10^6$）をもつ緩和現象をエンタルピー緩和として測定できる点において，凝集体の物性研究には非常に有用な装置である。一方，トップローディング方式のクライオスタットは，簡便な操作で試料セットができ，しかも必要な温度に即座に冷却できるため，今や低温物性測定には欠かせないものとなっている。また，この方式には，低温で作成することによって初めて意味をもつ試料を温度を上げることなくセットできるという利点もある。今回，我々は，断熱シールド等の構造の複雑さから，これまで不可能と考えられていたトップローディング方式の断熱型熱量計の開発に成功した。以下に装置の構造と，この装置により初めて可能になった急冷分子性ガラスのエンタルピー緩和の測定結果について簡単に紹介する。

2．装置の構造

断熱型熱量計の設計で最も重要なのは，言うまでもなく，いかに試料容器（セル）の断熱条件を達成するかである。通常は，セル回りの空間を高真空にし，さらにセルを同じ温度に制御した断熱シールドで取り囲むことで，この条件を達成している。セルと断熱シールドの温度差を検知するには熱電対が用いられる。今回の熱量計でも熱電対を用いるが，従来の断熱型熱量計と比べて，その配置を大きく変更した。図1に熱電対配置を摸式的に示す。従来は，セル−サイド間に熱電対が配置され，他の断熱シールドの熱電対は，サイドに対して配置されていた。これに対して，今回の熱量計では，点線で囲ったセル，トップ，ブロックの組（センタースティック側）と，サイド，ボトム，アウターの組（ク

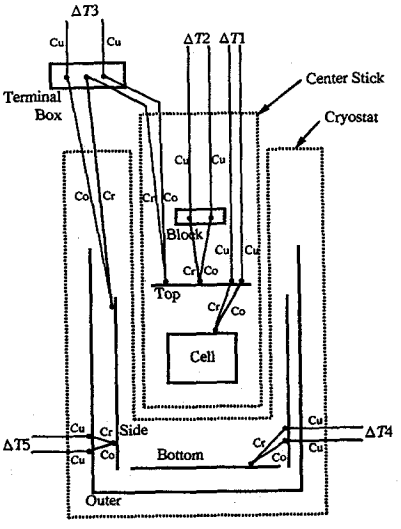

図1　断熱制御系ブロック図

点線で囲まれた領域はセンタースティックとクライオスタット本体を示す。Cr：クロメル線，Co：コンスタンタン線，Cu：銅線

ライオスタット本体側）の２系統に分けて断熱制御を行う。２系統間の温度制御に必要な熱電対（サイドートップ間$\Delta T3$）は，センタースティックをクライオスタットにセットした後，クライオスタット外部の断熱ターミナルボックス内で接続する。このようにして，従来とほぼ同じ構造（セット終了後）を保ちながら，トップローディング方式を実現した。

図２は，クライオスタットの断面図である。液体窒素温度でのセットは，冷媒タンク（T）に液体窒素を入れ，内側真空ジャケット（M2）の内部を液体窒素温度に冷却した後，W1よりヘリウム気体を流しながら，センタースティックを本体に挿入することにより行う。挿入後は，フランジ（C）でO－リングにより真空シールし，クライオスタット内部を高真空（～10^{-6}torr）に排気する。外側真空ジャケット（M1）内部は常に高真空状態にしておく。液体窒素温度以下の測定時には，Nから液体窒素を追い出し，液体ヘリウムを導入する。従来の断熱型熱量計では，セルをサイド断熱シールド内部に糸でつるし，その後に，ボトム，アウター，輻射シールド，内側・外側真空ジャケットと取り付けて行く。途中，何カ所ものネジ止め，半田付け，インジウムシールなどが必要であるため，熟練者でもセットには３，４時間を要した。本装置のセットは１０分程度で完了する。

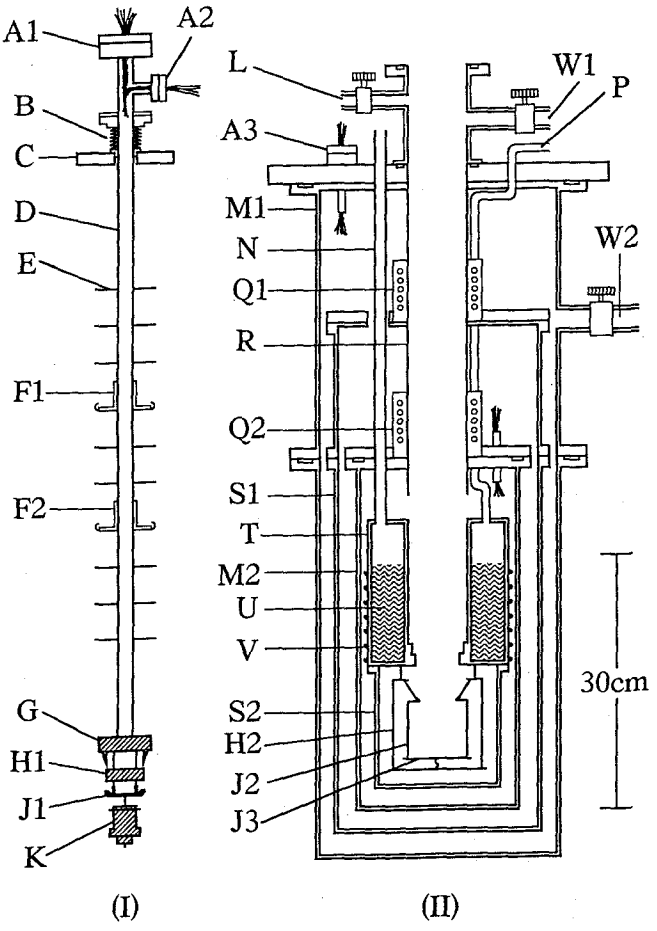

図２　クライオスタット断面概略図

(I)センタースティク，(II)クライオスタット本体
(A)ハーメチックシールコネクター，(B)ベローズ，(C)フランジ，
(D)センタースティックロッド，(E)輻射シールド円板，
(F)サーマルアンカー，(G)ブロック，(H)外部断熱シールド，
(J)内部断熱シールド，(K)試料容器，(L)ヘリウム気体導入管，
(M)真空ジャケット，(N)冷媒導入管，(P)冷媒蒸発口，
(Q)エコノマイザー管，(R)センタースティク導入孔，
(S)輻射シールド筒，(T)冷媒タンク，(U)冷媒，(V)ヒーター線，
(W)真空排気管

図３は試料容器の概略図である。試料容器は，センタースティックに付属しているセルカバー（I）と試料を入れる本体部（II）からなる。共に銅製（一部銅ベリリウム製）で，内容積は約10cc，総重量は約100gである。低温で素早くセットできるように，本体はテーパーの付いたネジ式の蓋（P,Q）でシールされる

(従来はインジウムシール)。セル本体のセルカバーへの取り付けも，ネジ式で行う(J1,J2)。ヒーターリード線（M）の接続はピンコネクター（R）により素早くできるように工夫してある（従来は半田付け)。温度計（F）は従来と同じRh－Fe抵抗体であるが，荒っぽい扱いにも耐えうるよう，セルカバー内の空間にヘリウム気体と共に封入されている。

図４は，13～375Kで測定した空セルの熱容量を多項式でフィッティングし，残差をプロットしたものである。残差の最大値は，13～20Kで±0.2%，20～50Kで±0.1%，50K以上で±0.02%程度であった。このように，試料容器全体の重量が従来の倍程度になったことを考慮しても，本熱量計の測定精度は従来の断熱型熱量計と同程度である。

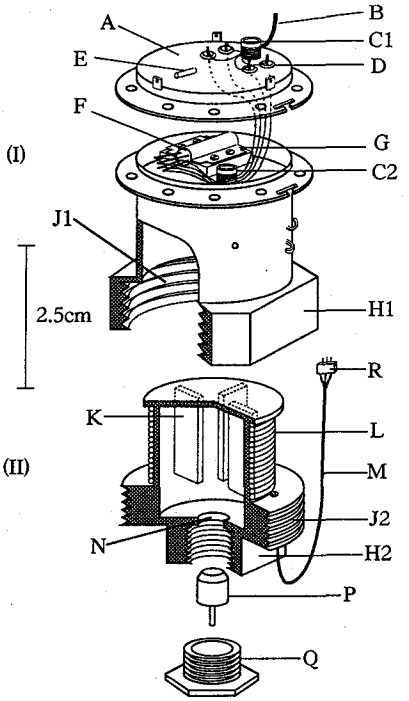

図３　試料容器概略図

(A)温度計室蓋，(B)温度計リード線，(C)サーマルアンカー，(D)ハーメチックシール，(E)熱電対鞘，(F)Rh－Fe抵抗温度計，(G)温度計ホルダー，(H)クランプエッジ，(J)ネジ，(K)熱交換板，(L)マンガニンヒーター線，(M)ヒーターリード線，(N)試料導入孔，(P)プラグ，(Q)締付ナット，(R)ピンコネクター

３．グリセロール非晶質の構造緩和

近年，過冷却液体やガラス状態のダイナミクスの問題が大きな注目を集めている。この問題に対するアプローチの一つに，ガラス転移近傍での

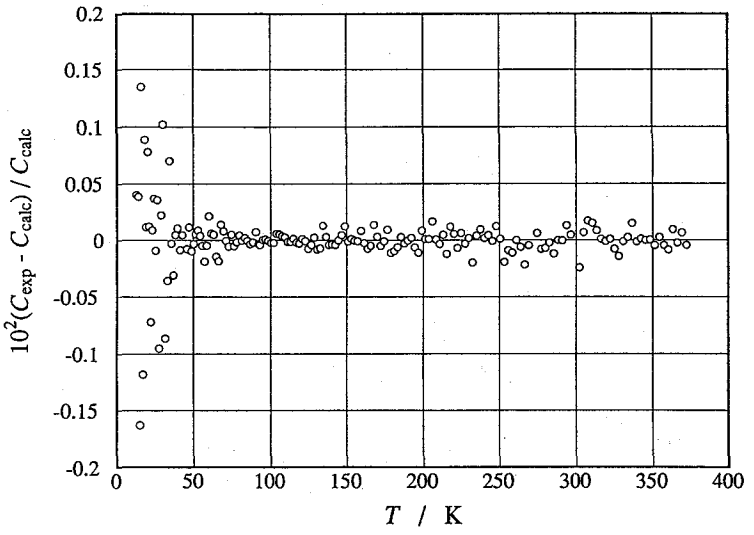

図４　空試料容器熱容量のスムース化曲線との残差

非常に長いタイムスケールの非可逆的構造緩和を追跡する方法がある。断熱型熱量計では，この構造緩和はエンタルピー緩和（試料からの発熱）として観測される[2]。この種の測定を，温度のみでなくガラス形成時の冷却速度をパラメータとして行うことの重要性が指摘されてきたが，従来の断熱型熱量計では，最高冷却速度が$0.1Ks^{-1}$程度であったため，冷却速度を大きく変えた実験は不可能であった。

今回，典型的なガラス形成液体であるグリセロール（T_g=185K）を試料に選び，冷却速度が4桁にわたって異なる3種類の試料の熱容量とエンタルピー緩和を測定した。3種類の試料を，急冷ガラス（RQG）（冷却速度$3Ks^{-1}$），普通冷却ガラス（NQG）（$1\times10^{-2}Ks^{-1}$），徐冷ガラス（SQG）（$8\times10^{-4}Ks^{-1}$）と呼ぶ。RQGはセンタースティック導入前に試料容器を液体窒素に直接浸すことにより生成した。

図5は熱容量のプロットであるが，3つの試料で大きな違いは見られない。185K付近の熱容量のジャンプはガラス転移によるものである。図6はガラス転移近傍での構造エンタルピー緩和曲線である（フォノン系の寄与は引き去ってある）。右上がりの曲線が平衡液体の構造エンタルピーの温度変化を，その左側の階段状の曲線が熱容量測定時の構造エンタルピー緩和を表している（横線がヒーターによる昇温，縦線が構造エンタルピー緩和に対応）。ガラス転移温度（階段状曲線と右上がりの曲線の交点の温度）とガラス状態の構造エンタルピーが冷却速度に依存するのは自明だが，T_g以下の温度で観測されるエンタルピー緩和に関して非常に興味深い結果が得られた。RQGではT_gより50Kも低い温度から緩和現象が始まっているのに，SQGではT_gまで全く緩和していない。T_g近傍のエンタルピー緩和を支配するのはα緩和と考えられるので，今回の結果はα緩和時間が構造エンタルピー（液体構造に対応）に大きく依存することを示している（乱れた構造ほど緩和時間が短い）。現在，この結果から構造エントロピーを計算し，Adam−Gibbs理論[3]を適用して解析することを試みている。

4．おわりに

以上に述べたように，従来の断熱型熱量計とほぼ同様の性能を保ちながら，トップローディング方式を実現することができた。今後は，より早い速度で冷却したガラスの研究を進めると共に，室温以下で

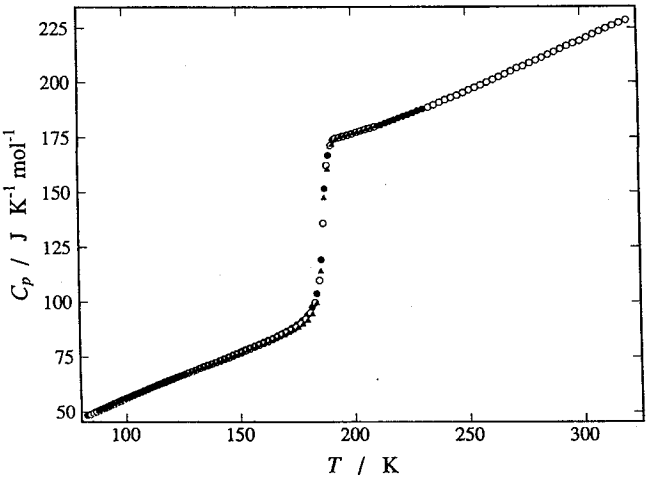

図5　グリセロールの熱容量

○：普通冷却試料（NQG），●：急冷試料（RQG），▲：徐冷試料（SQG）

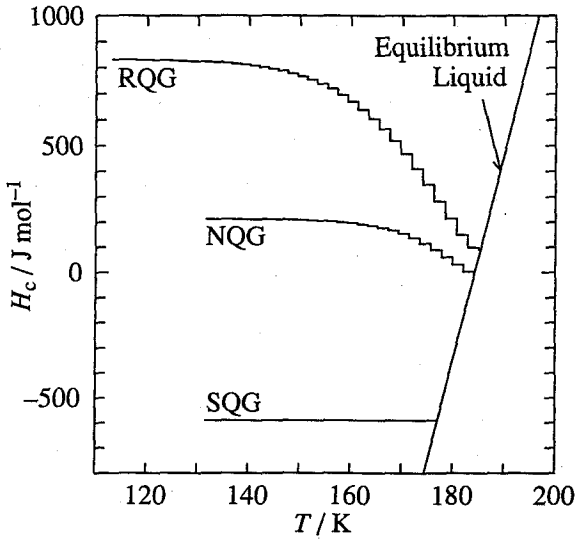

図6　グリセロールガラスの構造エンタルピー緩和曲線

しか結晶ができない気体水和物などの熱測定を計画している。また，この熱量計はセンタースティック部分を取り替えれば簡単に新しい機能をつけ加えることができるので，高圧用などの新しいセンタースティックの製作も考えている。

最後に博士課程の研究で本装置の製作に直接携わった筑紫格博士（現京大化研），有益な多くの助言を頂いた松尾隆祐教授，クライオスタット製作に協力して頂いたイワタニプランテック社と本学工作センターの方々に心から感謝します。

参考文献

[1] 第4版実験化学講座 4 熱・圧力（日本化学会編）など

[2] H. Suga and S. Seki, Faraday Discuss. R. Soc. Chem. 69, 221 (1981); H. Suga, J. Chim. Phys. Phys.−Chim. Biol. 82, 275 (1985)など

[3] G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139. (1965).