

|               |   |
|---------------|---|
| Title         | 冷却型断熱熱量計の試作とヘキサメチルベンゼンのII-III相転移における熱履歴現象   |
| Author(s)     | 好本, 芳和; 阿竹, 徹   |
| Citation      | 大阪大学低温センターだより. 48 p.5-p.9   |
| Issue Date    | 1984-07   |
| oaire:version | VoR   |
| URL           | <a href="https://hdl.handle.net/11094/10915">https://hdl.handle.net/11094/10915</a> |
| rights        |   |
| Note          |   |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

# 冷却型断熱熱量計の試作と

## ヘキサメチルベンゼンのⅡ—Ⅲ

### 相転移における熱履歴現象

理学部 好本芳和<sup>\*</sup>，阿竹 徹（豊中 4211）

熱容量の絶対値を最も正確に測定できるカロリメトリーは、「断熱法」である。断熱条件下におかれた試料に電気エネルギーを加え、それによる温度上昇を測定するという、この非常に primitive な手法において、筆者らは「負のエネルギー」を加えることはできないものだろうかかと長年考え続けてきた。過冷却状態や準安定相の出現など冷却方向でのみあらわれる現象を、一点一点熱平衡状態をとらえながら測定したかったからである。というのは、従来この面の研究はAC法やDSC等、基本的に伝導型の熱量計で動的測定により行われ、その場合には試料の熱平衡状態をとらえていないという致命的な欠点があったのである。

これには3つの方法が考えられる。

①ペルチエ効果を利用する方法（図1、(a)）。これはサーモジュールとして市販されているが、必要量のエネルギーを奪うための電流量が大きく、その為に太い素材を必要とし、断熱法としては不適であることがわかった。②凝縮気体用熱量計<sup>(1)</sup>を用いる方法（図1、(b)）。蒸発熱既知の物質を蒸発させて熱を奪うが、蒸発剤の蒸発量を正確にコントロールすることは容易であり、クライオスタットもシンプルでよいから、十分実現の可能性がある方法と言える。③ドロップカロリメトリーの原理による方法。本研究で試みた方法である。<sup>(2)</sup>②の方法とは長・短所が相補的な関係にあることがわかった。

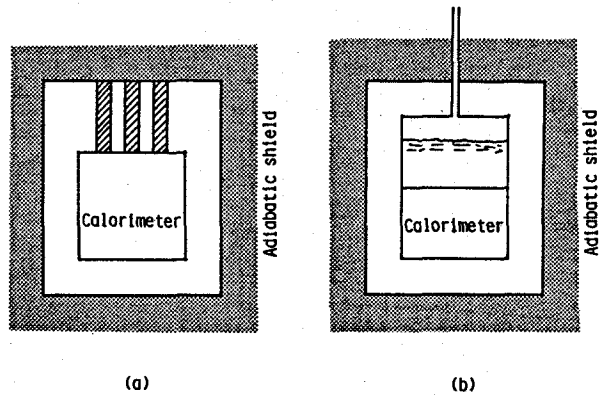


図1 断熱条件下で「負のエネルギー」を加える方法。

(a) ペルチエ効果を利用する方法。

(b) 凝縮気体用熱量計を用いる方法。

クライオスタット全体の断面図を図2に示す。上下2つの部分からなり、上段では銅ブロックGが、下段では試料容器Cがそれぞれ独立の断熱型熱量計として働く。まず熱容量既知の銅ブロックを試料よりも少し低い温度にするためにナイロンコードLを引き下げ、銅ブロックと断熱シールドIをSに接触させる。冷却後もとの位置にもどして銅ブロックおよび試料容器を別々に断熱制御し、両者の温度を測定する。次にシャッターEを開き銅ブロックを試料容器に合体（熱接触）させる（図3）。このとき断

\*：現在シャープ中研第一材料研究室

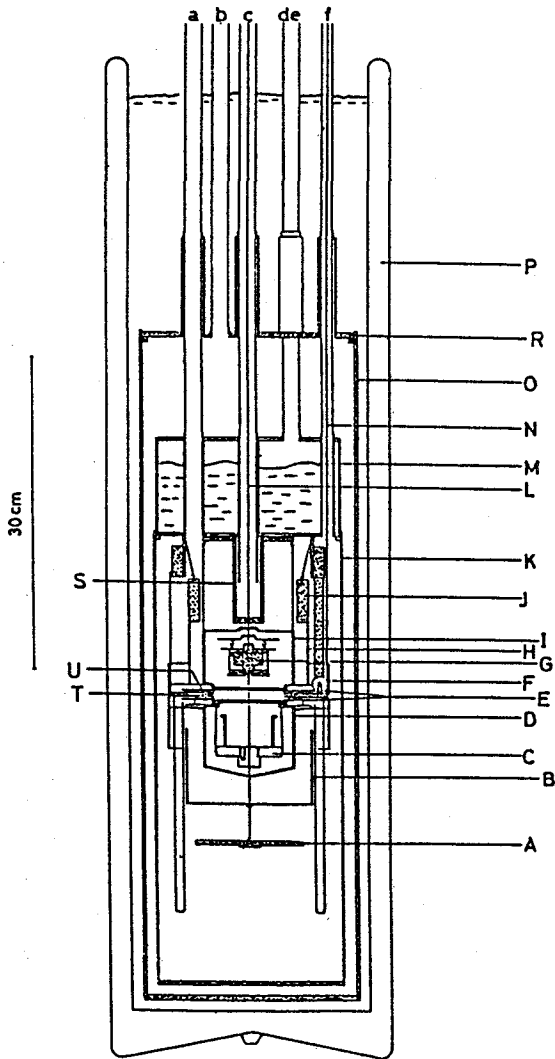


図2 本研究で試作したクライオスタットの断面図。

A, Weight; B, Outer shield(Bottom level); C, Calorimeter vessel; D, Inner shield (Bottom level); E, Shutter; F, Pulley; G, Copper block; H. Outer shield(Top level); I Inner shield (Top level); J, Thermal sink; K, Inner jacket; L, Nylon cord; M, Refrigerant container; N, Stainless cord; O, Outer jacket; P, Liquid nitrogen Dewar; S, Cold finger; T, Thermal sink; U, Radiation shield  
 a, Inner jacket evacuation tube; b, Outer jacket evacuation tube; c, Sheath of nylon cord to hang the copper block; d, Refrigerant transfer tube; e, Refrigerant evacuation tube; f, Sheath of cable to operate the separating shutter.

熱条件を保ち熱もれを少なくするため、銅ブロックの本体は試料容器に包み込まれる形とした。また接触圧は錘Aで調節するが、冷却速度が速すぎると断熱シールドDが追従できないという不都合が生じる。実際に合体中の銅ブロックと試料容器の温度変化の様子を図4に示す。試料がある程度冷却されたら銅ブロックを引き上げてもとの位置にもどし、再び両者別々に断熱制御する。熱平衡到達後、両者の温度を測定する。こうして試料容器の負の方向での熱容量を求めることができる。

実際に運転してみた結果、冷却方向でも通常の昇温方向での測定と較べてそれ程劣らない精度で測定が可能であった。しかし一回ごとに手間と時間がかかり、変化量をそれ程微小にはできないなどの欠点がある。測定手順の各段階ごとの所要時間は図4から推察されたい。

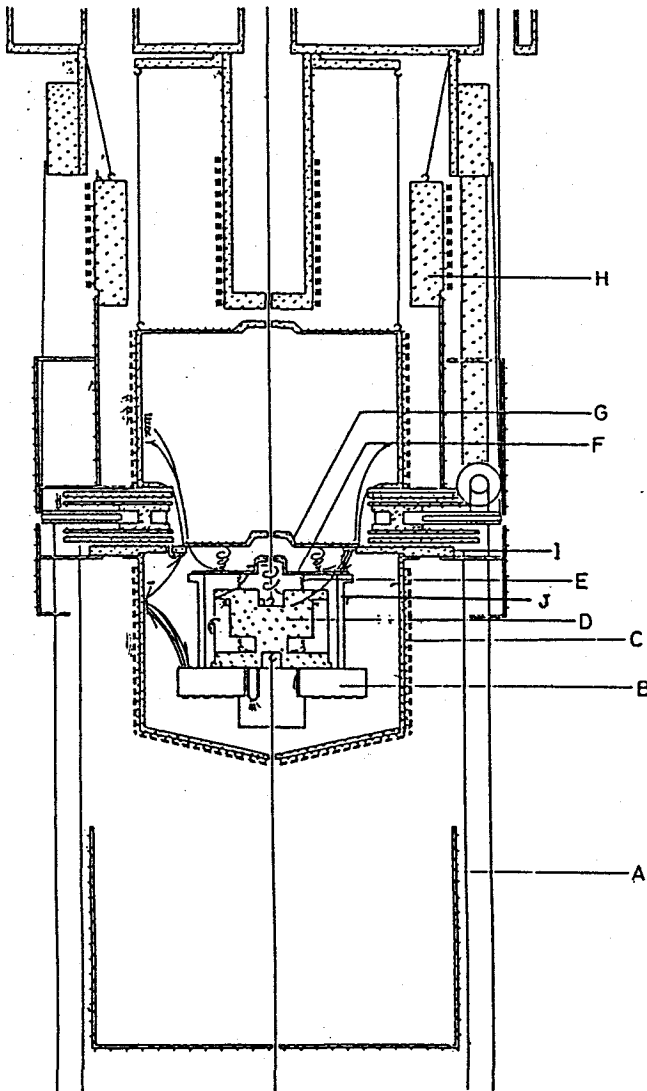


図3 銅ブロックが試料容器に合体した状態。

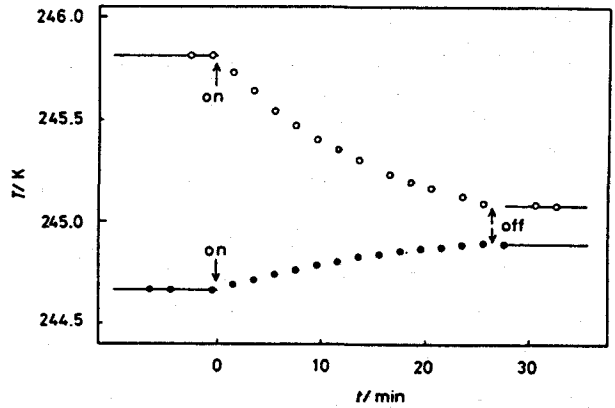


図4 銅ブロック(●)と試料容器(○)が合体中の両者の温度変化の様子

次にこの装置を用いて調べたヘキサメチルベンゼンのII-III相転移について簡単に紹介する。この物質にはいくつかの興味深い現象が見られるが、<sup>(8,4)</sup>過去3者の断熱法による測定結果に異常な不一致がある。すなわち相転移温度が108 K、<sup>(5)</sup>116.48 K、<sup>(6)</sup>117.5 K<sup>(8)</sup>とくい違っているが、これは純度や温度目盛等の測定誤差では説明できない程大きい。同様に転移エントロピーの違いも大きい。その理由は本研究で明らかになった。

図5は、約160 K以上の温度(この温度くらいに昇温すれば、全てII相に移りメモリーが消える)から試料を冷却した後、折り返して昇温方向で測定した結果である。折り返し温度が低くなると転移点が上昇し、転移熱も増大することがわかる(80 K以下に冷却すると、もはや違いは見られなくなる)。これは約80 K以下まで冷却しなければ(あるいは約160 K以上に昇温しなければ)転移が完了しないことを示しており、非常に大きな熱履歴現象であると言える。一次転移<sup>(8)</sup>でありながら、転移が非常に広い温度範囲にわたっていることも特徴的である。

最初十分低温まで冷却した試料について、昇温方向での測定を118 Kで停止した後、108 Kまで冷却し、そこから再び昇温方向で測定した場合の熱容量を図6に示す。これはまず最初の昇温で118 KまでにII相に転移した部分が、次に108 Kまで冷却した時には全てはIII相には移れず、その上折り返し温度が108 Kと高くなったために転移点が低温側にシフトし、転移熱も少し減少したことによるのである(図のBの部分)。図中Aの部分は、これらのサイクルによらず、118 Kまでの昇温では変化しなかった部分である。冷却方向でも同様の現象が見られた。一例を図7に示す。

このような熱履歴現象は、一次転移における核発生と成長、および界面のひずみエネルギーに関してさらに詳しい研究が必要であることを示している。<sup>(7)</sup>本研究では、冷却方向での熱容量測定により、ヘキサメチルベンゼンの真の熱力学的II-III転移を決めることができた。

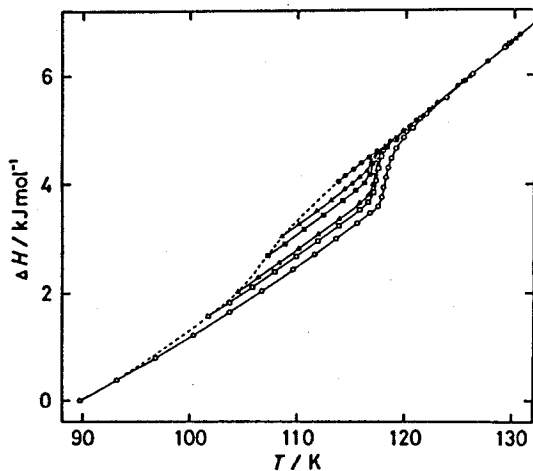


図5 ヘキサメチルベンゼンを十分高温から冷却した後、折り返して昇温方向で測定したときのエンタルピー変化。折り返し温度は、113.9 K (●)、108.6 K (▲)、107.3 K (■)、104.5 K (Δ)、101.7 K (□)、78.0 K (○)。この曲線の微分係数が熱容量( $C_p$ )であり、またその最大勾配の所が転移点である。

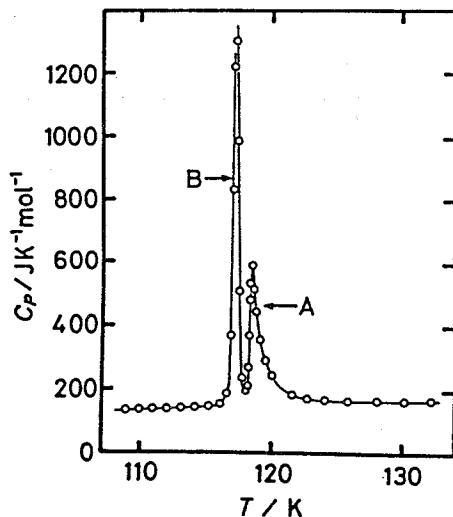


図6 転移の途中で昇温をやめ、熱容量を再測定した例(本文参照)。

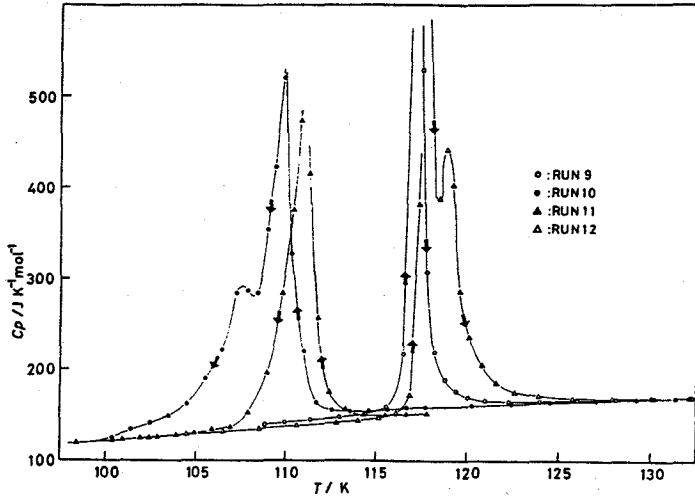


図7 冷却、昇温両方向で、それぞれ転移の途中で中断し、再測定した例。(1シリーズの測定に2、3日を要した。)

すなわち転移温度は  $115.5 \pm 0.3$  K、転移エントロピーは  $9.55 \pm 0.08$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> である。過熱および過冷却相の転移現象を追跡し、その不可逆性をエントロピー曲線の不一致としてとらえることができた。(8)

#### 参 考 文 献

- 1). T. Atake and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 2126 (1974)
- 2). 好本芳和, 阿竹 徹, 千原秀昭, *熱測定* 9, 57 (1982)
- 3). T. Atake, H. Gyoten and H. Chihara, *J. Chem. Phys.* 76, 5535 (1982)
- 4). T. Atake, T. Fujiwara and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* 16, 281 (1984)
- 5). H.M. Huffman, G.S. Parks and A.C. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1547 (1930)
- 6). M. Frankosky and J.G. Aston, *J. Phys. Chem.* 69, 3126 (1965)
- 7). Yu. V. Mnyukh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 52, 163 (1979)
- 8). Y. Yoshimoto, T. Fujiwara, T. Atake and H. Chihara, submitted to *Nature* (1984)