

九州大学中央分析センター

70

平成12年9月

目 次

分析機器解説シリーズ (68)	1
光交流法による熱容量測定	
お知らせ	10

光交流法による熱容量測定

中央分析センター 坂下寛文

1 序

熱容量（比熱）は物質の基本物性である。その測り方には断熱法、レーザーフラッシュ法などがあるが、ここでは光交流法（AC法）について説明する。光交流法では試料の片面を周期的に（光照射で）加熱し、裏側の面の応答交流温度（正確には交流温度の振幅 $|T_{ac}|$ ）を測定することによって、加えた熱と交流温度の比から熱容量 C_p （定圧比熱）を求める^{*)}。測温分解能が高い（2.5mK）ことから高精度で熱容量を求めることができる（光交流法の原理についての詳細は文献(1)「実験化学講座4、熱・圧力」を参照されたい）。従って、2次相転移における転移点近傍の C_p 変化、外場に対する C_p の微細な変化を測定するに有用である（従来の示差走査熱量計DSCでこれを行うことは不可能）。また、 C_p の周波数依存性から動的熱容量を知ることができる（これは、たとえば金属、高分子、セラミックスなどのガラス転移やたんぱく質の研究に有用である）。

一方、光交流法には C_p の絶対値が断熱法のように直接決まらないという欠点もある。光交流法の場合、試料の C_p 絶対値は既知の標準物質との比較^{*)}によって決定するが、試料の膜厚、熱伝導率、光照射の周波数などに依存するので、最適条件をさがす必要がある。よって、条件がよければ、1~2%の正確度で C_p を求めることができるが、条件が悪ければ数10%も真の値からズレることになる。後者の場合、ある温度での正確な C_p が（断熱法などによって）分かっているならば、補正ができる（これを行えば、 C_p の相対的温度変化は十分信頼し得るものとなる）。

*) C_p と C_v （定積比熱）は厳密には異なるが、固体では一般にこの差を無視できるし、また、実際にはほとんど C_p 測定しか行われていないことから、ここでは熱容量といったら C_p のことを指すものとする。ちなみにこれらの熱力学的関係は $C_p - C_v = 9 \alpha^2 \beta VT$ （ここで、 α は線膨張係数、 β は体積弾性率、 V は体積、 T は絶対温度）で与えられる。

*) 未知試料Sの熱容量 C_p^s を求めるには次式を使う。

$$C_p^s = \frac{C_p^R \cdot \rho_R \cdot d_R \cdot |T_{ac}|_R}{\rho_s \cdot d_s \cdot |T_{ac}|_s}$$

ここで、SとRはそれぞれ未知試料、標準試料を表し、 C_p は熱容量、 ρ は密度、 d は試料の厚み、 $|T_{ac}|$ は交流温度振幅を表す。標準試料のこれらの値は既知とし、未知試料Sの d_s 、 ρ_s 、 $|T_{ac}|_s$ を測定して、 C_p^s を導く。

2 熱容量の意味

1グラムあるいは1モルの物質に ΔQ のエネルギー（熱量）を与えたときに、物質の温度が ΔT だけ上昇したとすると、物質の熱容量 C_p は

$$C_p = \lim_{\Delta Q \rightarrow 0} \Delta Q / \Delta T \quad (2)$$

で与えられる。単位は $J/Kmol$ 、 J/Kg 、 $cal/Kmol$ もしくは cal/Kg である。これは熱力学的な熱容量の定義であるが、統計力学的には熱容量は(3)式で与えられるような、物質の内部エネルギー E のゆらぎの相関関数である。つまり、熱容量を測ることは物質の内部エネルギーの揺らぎの大きさを測ることに他ならない。

$$C_p = \langle (E(t) - \langle E \rangle) (E(0) - \langle E \rangle) \rangle / k_B T^2 \quad (3)$$

ここで、 t は時刻、 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} J/K$)、 T は絶対温度、 $E(t)$ は時刻 t での物質の内部エネルギー、 $\langle \rangle$ は統計平均（熱平均）を表す。²⁾ 今、物質が絶対温度 T の熱溜と熱接触しているとする。時間を細かく見ると、物質の内部エネルギーは時々刻々と変動しているので、(3)式右辺の2つの $(\)$ は、それぞれ時刻 t および 0 での内部エネルギーの変動（平均値 $\langle E \rangle$ からのズレ）を表していることになる。これをフーリエ変換してやると $C_p(\omega) = C_p'(\omega) + iC_p''(\omega)$ として

$$C_p'(\omega) = -\omega \int_0^{\infty} C_p(t) \cdot \sin \omega t \cdot dt \quad (4)$$

$$C_p''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} C_p(t) \cdot \cos \omega t \cdot dt \quad (5)$$

となり、熱容量の周波数 ω 依存性がわかる。ここで、 $i = \sqrt{-1}$ である。つまり、どの周波数の（内部エネルギーの）ゆらぎがどの程度（の大きさ）あるかを(4)(5)式から求めることができる。普通の C_p 測定では時間依存性は長時間平均でおきかえるため、内部エネルギーのゆらぎを $\delta E (= E - \langle E \rangle)$ とすると、(3)式は

$$C_p = \langle (\delta E)^2 \rangle / k_B T^2 \quad (6)$$

となる。この式は物質の内部エネルギーの揺らぎが大きくなれば、 C_p が大きくなることを表している。以下では熱容量の動的側面（周波数依存性）については議論せず、静的側面について述べる。

3 相転移の次数と熱力学的関係式²⁾

物質の状態変化は相転移と呼ばれているが、その分類には1次、2次あるいは高次とある。エーレンフェストの定義によれば、自由エネルギーの1(2)回微分に対応する物理量が転移温度で不連続な変化を示す相転移が1(2)次の相転移である。3次以上を高次と言っているが、一般には2次まででほとんど話がつく³⁾。簡単に言うと、潜熱の出入り(固体の融解や凝固時に見られる吸熱や発熱)を伴うのが1次相転移であり、潜熱の出入りを伴わないのが2次相転移である。上の定義では同じ2次相転移の範疇に入るのに、Cpの温度依存性が見た目に全く異なるものが2種類ある。1つはCpが転移温度Tcで不連続に変化して見える相転移(まさにエーレンフェストの定義にぴったりあてはまっており、超伝導体や強誘電体への相転移などでよく見られる)と、もう1つはTc近傍のCpがギリシャ文字のλの格好をしている相転移(エーレンフェストの定義にあわず、多くの磁気相転移や構造相転移で見られ、特に連続相転移、第2種の相転移とかλ転移とか呼ばれている)である。これは相転移を引き起こす相互作用が長距離力(前者)か短距離力(後者、λ型)かによる。実は、この前者、後者の定量的問題(理解)は臨界現象と呼ばれ、その解明に100年もかかった曰く付きのしろものである。

さて、潜熱の話が出たので、ここで熱分析の定番ともいべき示差走査熱量計(熱流束型)DSCと光交流法との違いをここで述べることにする。DSCではフラットな(あるいは傾斜した)ベースラインの上に乗っかる様に(発熱あるいは吸熱)ピークが観測される。このピークは相転移(化学反応ではない)の場合は潜熱であり、Cpではない。ベースラインがCpに比例する量である。一方、光交流法では一般に潜熱は観測することが出来ない。この方法で観測できるのはあくまで熱容量Cpそのものである(断熱法では両方観測出来る)。また、光交流法で測定したCpは定量的解析が出来るが、DSCで測定したCp(ベースライン)は定量的解析には使えない(この具体例はあとで金属Crで示す)。これらのことから、DSC法と光交流法とはお互いに相補的關係にあることがわかる。

熱容量Cpをきちんと測るメリットは実は他にもある。2次相転移点近傍で成立する次のような(一般化された)ピパードの熱力学的関係式がある。²⁾

$$\alpha_i(T) = \gamma_i \frac{C_p(T)}{VT} + \alpha_i^0 \quad (7)$$

$$S_{ij}(T) = \gamma_j \alpha_i(T) + S_{ij}^0 \quad (8)$$

ここで、 $\alpha_i(T)$ はi軸方向の線膨張係数(α_j^0 はλライン方向³⁾の線膨張係数と言われるものであるが、ほぼ一定値とみなす)、Vは体積、Tは絶対温度、 $S_{ij}(T)$ 等温弾性コンプライアンスであ

る (S_{ij} は λ ライン方向の等温弾性コンプライアンスであるが、ほぼ一定とみなす)。 γ_i は転移温度 T_i の応力依存性をあらわす定数で、

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial T_i}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i}$$

である。ここで、 X_i はストレステンソルの i 成分である。(7)(8)式は $C_p(T)$ がわかると、 $\alpha_i(T)$ 、 $S_{ij}(T)$ がわかることを示している。つまり、線膨張率あるいは弾性コンプライアンスを調べる装置がない時、熱容量を測ることによって、これらの物理量 (あるいはその温度依存性) を知る事が出来るのである。

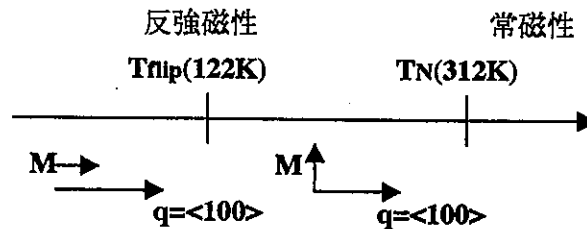
+) たとえば、ギブスの自由エネルギーを $G(P,T) = E - TS + PV$ とすると、エントロピー S は $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ 、熱容量 C_p は $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$ で与えられる。(ここで、 E は物質の内部エネルギー、 P は圧力、 V は体積である。) 従って、1次相転移ではエントロピーは転移温度 T_c で不連続に変化するが、2次相転移では T_c で連続に変化する。熱容量 C_p は1次、2次転移共に T_c で不連続に変化する。

#) PT (圧力と温度) 相図で2次相転移点をつないだ線を λ ラインと呼ぶ。

4 測定例

4-1 金属クロム³⁾

金属 Cr はスピン密度波を伴った磁気相転移をすることで知られている。



スピン密度波の波数ベクトル q は立方相の $\langle 100 \rangle$ 方向を向いたままであるが、磁化ベクトル M の向きは T_{np} で $\langle 100 \rangle$ 方向からそれに垂直な方向に倒れるので、スピンフリップ転移と呼ばれていて、1次転移である。一方、 T_N はネール温度であり、弱い1次転移 (2次転移に近いけれども、わずかに潜熱の出入りを伴う) といわれている。

純度 99.7% (これはかなり悪い)、厚さ $234 \mu\text{m}$ の Cr の C_p vs 温度を図1に示す。降温スピードは $60\text{K}/\text{時}$ でかなり速い。 T_N の転移 (λ 転移) は文献値より 5K 下がっているが (おそらく純度が悪いから)、 T_{np} の転移はまったく見えない。ここで測定されている λ 形のデータ点はすべて C_p であり、けっして潜熱ではないことに注意すべきである。 C_p の λ 型の増加は、磁気転移に伴

い内部エネルギーのゆらぎが増大してゆくことを意味する。

さて、この T_N での転移を超高感度（熱流束型）DSCで測った例を図2に示す。昇降温スピードはともに1K/分であり、70 μ lの銀容器を使用し、Crの重量は182mg、標準試料はサファイア120mgである。非常にわずかな吸熱（昇温時）や発熱（降温時）らしきものが見られるが、はっきりしない（ちなみに、8wt.%の球状たんぱく質溶液60mgでは、高さ100 μ W以上の吸熱ピークが観測される）。314Kあたりに段差がみられるが、これがDSCで見た転移を示している（一般に、2次相転移をDSCで測ると、ベースラインに転移温度で段差が観測される）。このDSC曲線は光交流法で測定した C_p の λ 型のふるまい（これが、熱容量の真のふるまい）とは、まったく似ていないことに注意すべきである。つまり、DSC法は1次相転移を見つけるのには有用であるが、2次相転移を見出すのには困難を来す観測方法である。

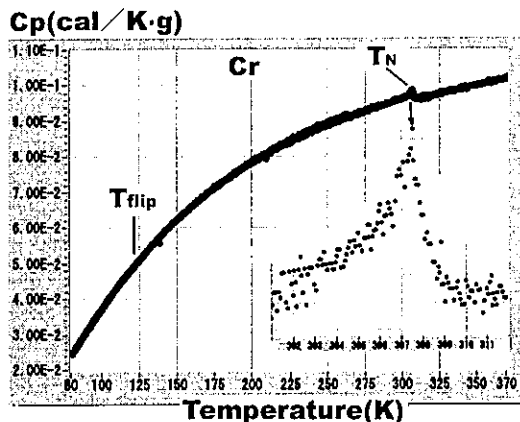


図1 金属Cr(純度99.7%)の C_p vs 温度。膜厚234 μ m、測定周波数5Hz。挿入図は T_N 近傍の拡大。降温スピード60K/時。

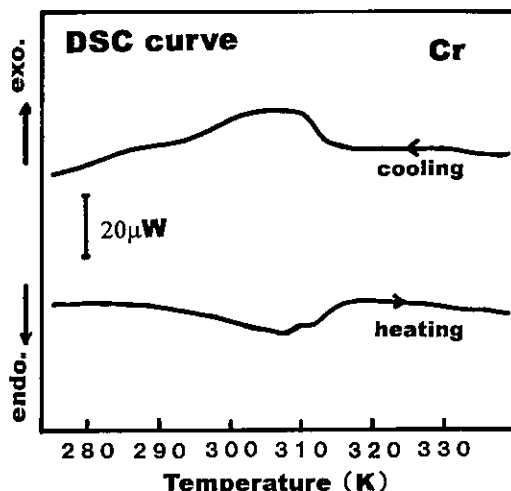


図2 金属Crの超高感度DSC曲線。Cr182mg、標準試料サファイア120mg。昇降温スピード1K/分。昇温降温でわずかに熱履歴が見られる。

次に観測周波数をいろいろ変えた時に熱容量の大きさ、形、バラつきなどがどうかわるかを図3に示す。これらはCr(厚さ156 μ m) C_p の T_N 近傍を拡大したものである(昇温スピードは全て1K/時)。観測周波数が上がると、 C_p そのものが大きくなり、バラつき (dC_p) も大きくなる傾向が見て取れる。302.68Kでの C_p とそのバラつき (dC_p) vs 観測周波数を図4に示す。図中、矢印は銅板との比較より決めた C_p の値で、0.1071cal/K·gである。断熱法で決めた C_p の絶対値は化学便覧⁴⁾によると298.15Kで0.1069cal/K·gとなっている。それぞれの測定温度(298.15Kと302.68K)のちがいに目をつぶったとしても、両 C_p 値の差は0.17%であり、きわめて精度よく C_p 値が決まっていると言える。さて、図から明らかな様に、5Hzで測った値が試料の厚さ(156 μ mと234 μ m)に関係なく、真の値に最も近い。

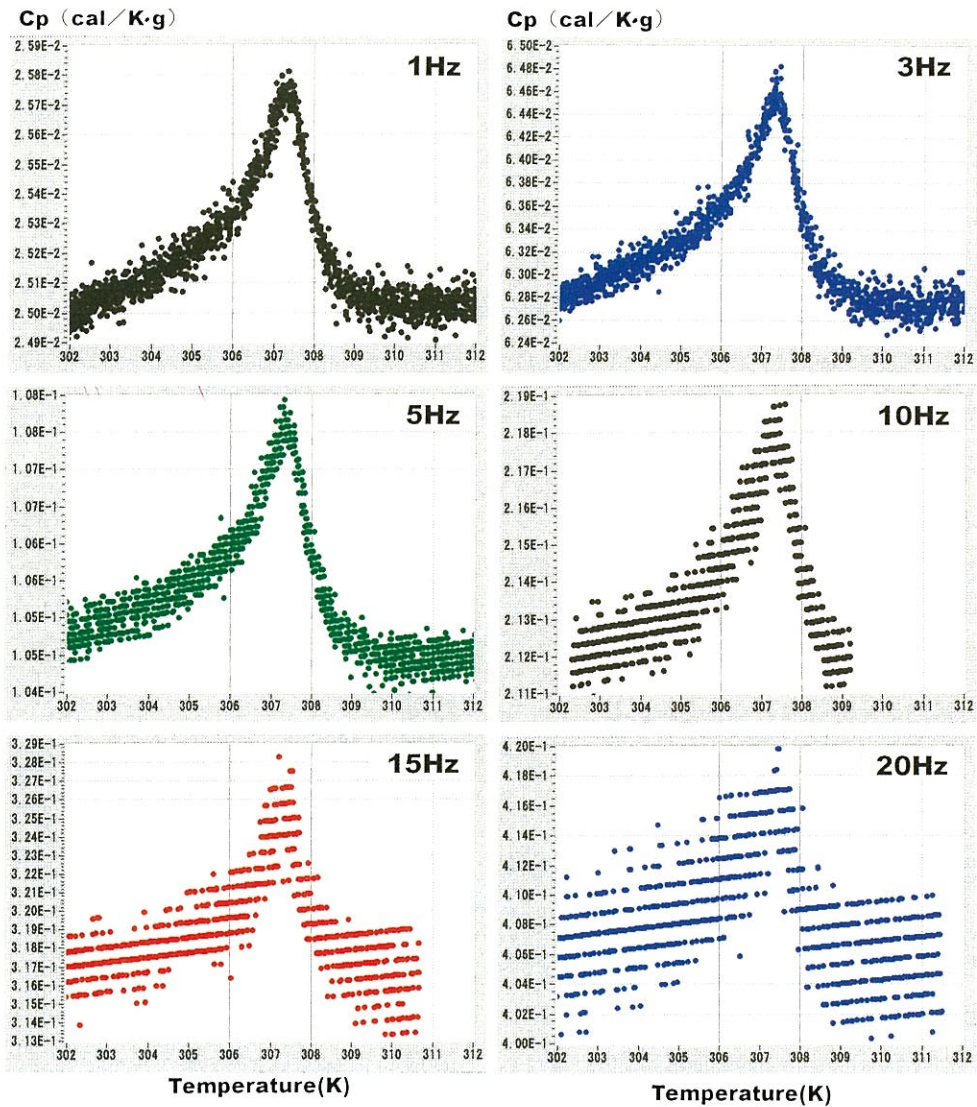


図3 金属Cr(膜厚156 μm、純度99.7%)の熱容量(T_N近傍)の観測周波数依存性。降温スピード1K/時。

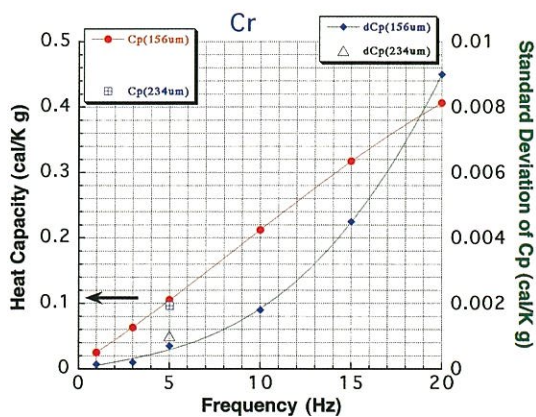


図4 金属Cr(膜厚156 μm、純度99.7%)の温度302.68Kでの熱容量CpとそのバラつきdCpの観測周波数依存性。矢印は断熱法で決めた真値。実線は4次関数によるフィッティング。

4-2 KMnF_3 と SrTiO_3 ⁵⁾

図5にイオン結晶 KMnF_3 の熱容量を示す。この物質は室温から液体窒素温度までの範囲で3つの相転移が知られている。 T_R (186.6K)と T_M (92K)はソフトフォノンの凍結による構造相転移であり、 T_N (88K)は反強磁性体への磁気相転移である。前者2つの転移はほとんど2次転移であり、 C_p はきれいなλの形をしている(Cr の T_N での磁気転移と同じかっこうをしている)。 T_N の転移は強い1次転移であり、大きな潜熱を伴っているはずであるが、検知されていない(Cr のスピントリップ転移が見えないのと同じことである)。

図6に誘電体 SrTiO_3 の C_p vs 温度を示す。(a)では熱容量に特に変わった変化は見られないが、(b)から(c)へと拡大してやっと見えてくる。このわずかな変化は(立方相から正方相への)構造相転移による熱容量異常である。実は、この転移のメカニズムと上記 KMnF_3 の T_R でのそれとは全く同じである(しかも、相互作用はともに単距離力である)ことが知られている。にもかかわらず、熱容量のふるまいはまるで別物の様である(KMnF_3 では T_R で C_p がλ型の発散的なふるまいを示しているが、 SrTiO_3 では T_c で C_p がだらだらしたふるまいをしているだけである)。これは、内部エネルギーのゆらぎが SrTiO_3 では著しく抑圧されているためであり、その抑圧は点欠陥やディスロケーション、ドメインウォールにより作り出されたランダムな歪み場に起因する。このようなわずかな比熱異常はDSC法では検知できない。

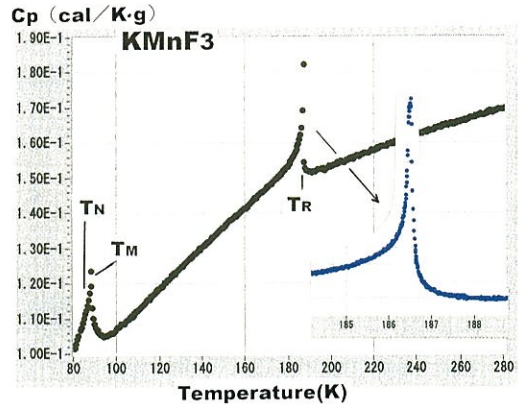


図5 KMnF_3 (厚さ236 μm)の C_p vs 温度。降温スピード60K/時(T_R 近傍では1K/時)。

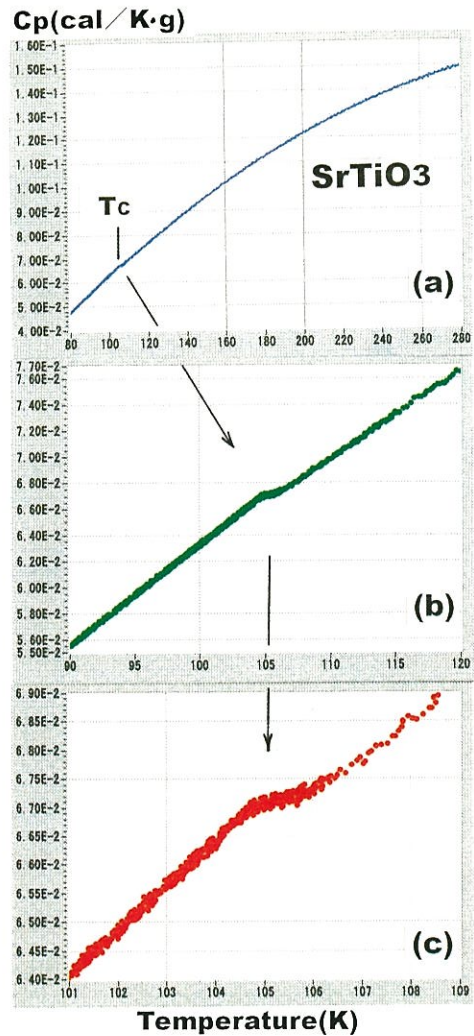


図6 SrTiO_3 (厚さ175 μm)の C_p vs 温度。降温スピード(a)(b)では10K/時、(c)では一部をのぞいて1K/時。

4-3 キトサン

図7に、蟹やエビの甲羅から抽出して作ったキトサンフィルム（厚さ33.35 μm ）の熱容量を測った例を示す^{*)}。280K~300Kにかけて、 C_p に非常にブロードな山が見られる。これは、キトサン膜に取り込まれている束縛水の影響かと考えられる（何らかの相転移を反映しているのかも知れない）。心配していたが、熱伝導率が悪いこのようなフィルムでも C_p を測ることができた。キトサン膜 C_p の真の絶対値は分からないが、ここで得た値はポリエチレンやナイロンの（断熱法で決めた）熱容量0.30~0.37cal / K \cdot gとほぼ同じ値であった。⁴⁾

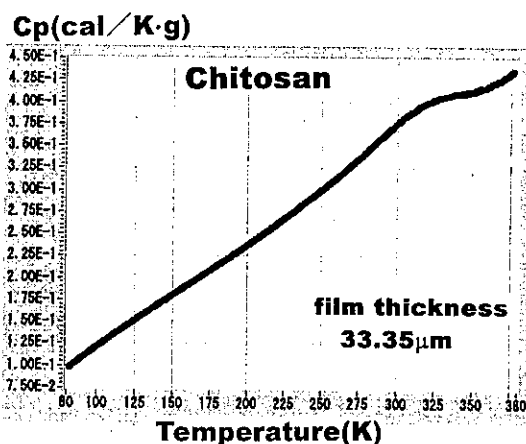


図7 キトサン薄膜の C_p vs 温度。升温スピード60K/時。

*) このフィルムを提供していただきました鳥取大学工学部の早瀬修一先生に感謝致します。

5 おわりに

光交流法による熱容量測定について、簡単に説明した。熱測定技術は年々進歩していて、いろんな物質について、さまざまな測定がなされている。また、熱力学そのものも現代的な観点から構築しようと言う試みがなされていて、筆者が学生時代に学んだ（抽象的で分かったような分からないような）熱力学とは立場を異にしたおもしろい教科書が出ているので、興味のある方は一読されるのをすすめる。^{8,7)}

文 献

- 1) 日本化学会編、実験化学講座4『熱・圧力』丸善(1992)96~140.
- 2) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics (Part1)*, 3rd ed. Pergamon (1980), 483.
- 3) Eric Fawcett, *Review of Modern Physics*, Vol. 60, No.1 (1988) 209~283.
- 4) 日本化学会編、『化学便覧 基礎編II』丸善(1984)II-223~II-275.
- 5) R.A. Cowley and A.D. Bruce, *Advances in Physics*, Vol. 29, No.1, (1980).
- 6) 田崎 晴明、『熱力学』、培風館(2000).
- 7) 佐々 真一、『熱力学入門』、共立出版(2000).

★★ お 知 ら せ ★★

分析センターでは長い間、このことについて留保してまいりましたが、各種装置維持費の減少ならびに停止のため、下記の項目について値上げを2000年9月1日より実施することになりましたので、御協力をお願い致します。

利用料金の値上げについて

液体窒素	80円/1	→	100円/1
4軸型自動X線回折計	1件6万円	→	10万円
ESCA, Auger	1件5千円	→	8千円
超高感度示差走査熱量計	2千円	→	3千円
NMR (500MHz)	1件2千円	→	3千円