

蒸気凝結型熱量計

多数の分子が温度、圧力などの外的条件の変化に応じてつくる典型的な凝集状態として気体、液体、結晶はよく知られていますが、これは平衡にある凝集状態を分類したものです。日常目にする「ガラス」は構造的には液体に属しますが、非平衡状態にあり、他の一つの凝集状態と考えられます。この点でガラス状態は非平衡性に基づく現象はもとより、ガラスに本質的な無秩序、分子間相互作用の理解を進めるうえにも特別な重要性を有しています。

このガラス状態作成の代表的な方法には液体

急冷法と蒸気凝結法がありますが、分子構造的にも簡単な物質になるに従い、前者の方法によりガラス状態を作成することは結晶化のために困難となります。現象の本質を探索するうえで簡単な物質がもつ相当な重要性を考慮すれば、蒸気凝結法によりガラス状態を作成し、その諸物性、特に長い時間スケールをもつ一種の分光法としての熱測定による物性研究は意義深いものと考えられます。

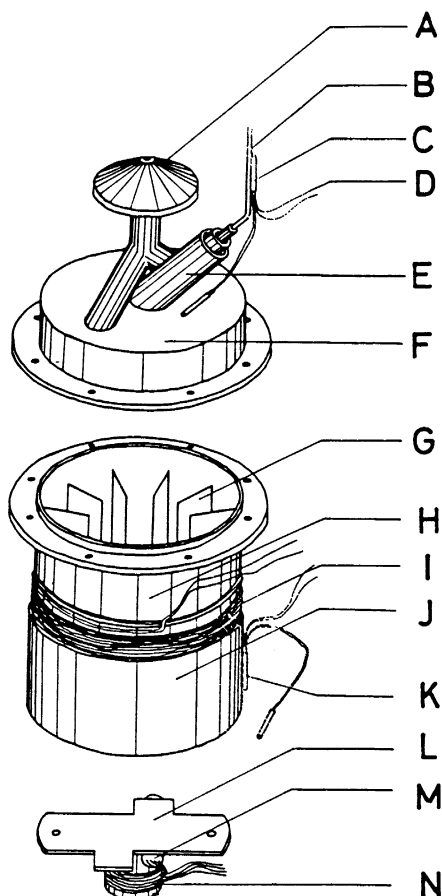


Fig. 1 Illustration of a calorimeter cell.

(A) Thermal-contact cone; (B) sample-filling tube; (C) thermocouple for tube; (D) thermocouple leads; (E) multi-folded cylinder of stainless steel; (F) copper lid; (G) copper vanes; (H) body; (I) heater wire; (J) copper sheath; (K) thermocouple for inner shield; (L) mounting for thermometer; (M) thermometer; (N) thermometer leads.

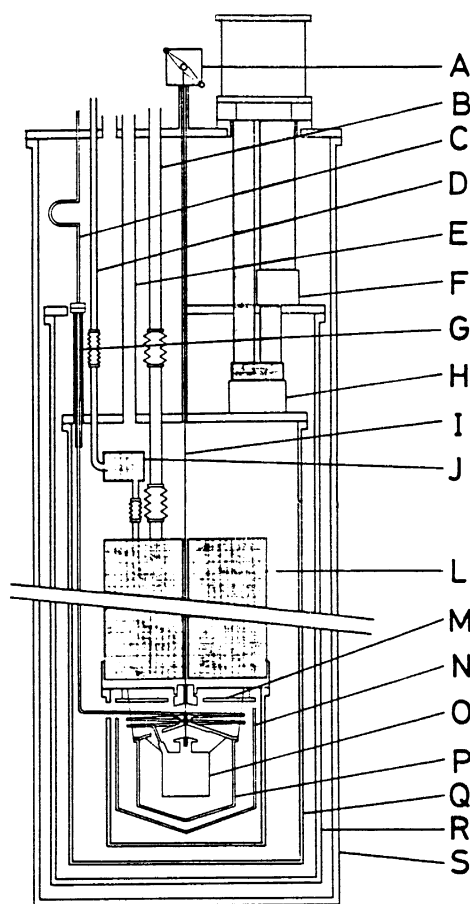


Fig. 2 Sectional drawing of an adiabatic calorimeter for vapor-deposited sample.

(A) Windlass; (B), (D) inlet and outlet tubes of coolant; (C) sample-filling tube; (E) tube for evacuation; (F), (H) first and second stages of refrigerator; (G) multi-folded stainless steel tube; (I) braided nylon line; (J) heat exchanger for leads; (L) coolant tank; (M) copper plate; (N) outer adiabatic shield; (O) calorimeter cell; (P) inner adiabatic shield; (Q) inner jacket; (R) radiation shield; (S) outer jacket.

蒸気凝結法とは試料容器内に試料を気体状態で導入し、十分に低温に保持した容器壁にいわば分子を一個ずつ付着、凝結させる方法ですから、試料容器を非常に長時間低温に保持しておく必要があります。そのうえ、分光法的な精密な熱測定のためには測定中、断熱条件が十分に達成されている必要があります。

図1および図2はこのことを考慮して試作した蒸気凝結型熱量計のそれぞれ試料容器および容器を装着したクライオスタットの断面図を示しています。試料容器内部には蒸着面積を増すための12枚の銅製羽根が入っており、金メッキが施してあります。ふた部と本体Hはビスとインジウムにより密封します。外筒Sに覆われたクライオスタットは内筒Qにより二つの空間に分かれ、それぞれ真空中に排気されます。試料容器とその回りとの断熱条件はこの高真空中でシールド類M,N,P,さらに試料導入管を精密に温度制御することにより達成します。

本装置は、本質的には蒸気凝縮試料用の断熱型熱量計ですが、通常の装置と異なった特徴の第一は、クライオスタット内に低温を作成し、長時間保持し得る工夫がなされていることです。クライオスタット内FおよびHは内蔵された冷凍機で、第一段F、したがって輻射シールドRは50K、第二段H、したがって内筒Qは常時10Kになります。大容量の冷媒溜めLには液体水素あるいは液体ヘリウムが充填されており、試料の蒸着に際しては巻き上げ機A、ナイロン糸Iを操作して試料容器をこの溜めに機械的に熱接触させることにより容器を低温に保持します。特徴の第二は試料の蒸着に際し、試料容器と試料導入管の間に非常に大きな温度差を与えることが可能なことです。図1のBは試料容器直上の外径1mmの試料導入管であり、試料蒸気を高温のまま容器の中央部に導いていますが、この導入管Bと容器Eの間には必ず、その温度差に比例した熱流が存在し、その温度差を減少させるように作用します。このため、連結部Dの構造、性質は蒸気凝結型熱量計にとって極めて重要な位置を占めています。本装置ではDを厚み0.1mmで、外径6mm, 5mm, 4mm, 3mm,

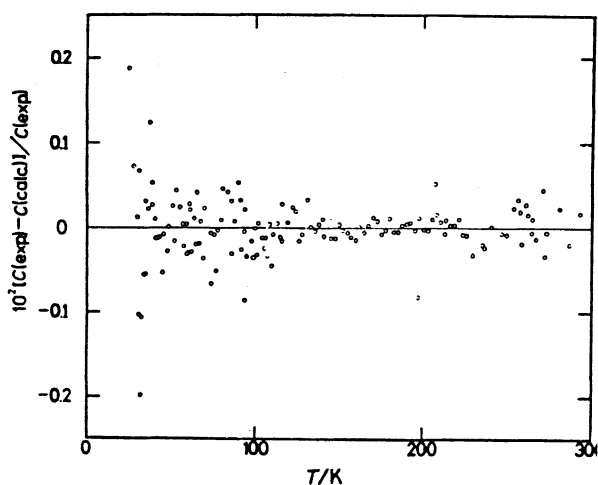


Fig. 3 Scatter of the heat capacity of the empty cell.

2mmのステンレス管を組み合わせ、折り重ねた多重管とすることにより、たとえば、試料容器を液体水素温度、導入管を300Kに設定した場合でもその熱流を約50mWにおさえています。

図3は手始めに測定した空の試料容器に関する熱容量のばらつきを示しています。複雑な試料容器の構成にもかかわらず、25~50Kでは0.2%以内、50K以上では0.05%程度のばらつきです。本装置の場合、精密測定を困難にする問題点は試料作成方法の性質上、大量の試料を用いることができないこと（通常1g前後）ですが、このばらつきの程度から考えますと、試料の熱容量は全温度範囲にわたり1%以内の精度で得られます。

本装置の完成により、比較的簡単な分子を用いてこの特殊な凝集状態としてのガラス状態を作成することが可能になりました。特に、平衡からはるかに隔たった状態における精密な測定は世界に例がなく、これにより新しい貴重な情報が得られるものと期待しています。

本装置は大阪酸素工業株式会社の努力により製作されました。この場を借りて感謝致します。またその完成には院生樋川英昭君（現倉敷紡績勤務）のたいなる協力を得ました。

参考文献

樋川英昭, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅 宏, 第20回熱測定討論会（大阪）, O-309 (1984).