

蒸着試料用示差熱分析装置

液体を急激に冷却すると、融点以下まで過冷却し、結晶化が起こらないまま凍結してしまうことがあります。この状態をガラス状態と呼びます。ガラス状態は非平衡状態であるために、ガラス転移温度領域で平衡状態への緩和現象を示す点で特異な状態であると言えます。特に比較的分子構造の簡単な物質では、分子間相互作用も単純であると考えられるため、そのガラス状態は重要な物性研究の対象になります。しかしながら、そのような物質は一般にガラス転移温度が非常に低く、また、結晶化も起こりやすいことから液体急冷法によるガラス状態の作成が困難です。

このような場合にガラス状態を作成する有力な手段は蒸着法、すなわち、あらかじめガラス転移温度以下まで冷却しておいた基板の上に試料蒸気を直接吹きつけて凝結させるという方法です。金属の非晶質状態を作り出すのにもこれに似た方法がよく用いられます。私たちは分子性物質を対象として、液体ヘリウム温度で蒸着し、それ以上の温度で測定可能な蒸着試料用示差熱分析装置を試作しました。

図1に装置全体の断面図を示します。本体はガラス製でデュワー部分は二重構造になっています。Eには液体窒素、Dには試料に応じて液体水素または液体ヘリウムを入れます。Mから試料蒸気を導入して銅ブロックIに固定した基板J上に蒸着します。本装置のように複雑な構造をしたガラス製品は急激な温度変化に対して弱いものです。この弱点を克服するためHに0.2mmの薄い銅板を使用し、またFの部分にベローズ細工をほどこしてあります。これらの工夫で寒剤を投入した際に生ずる装置全体の歪みが完全に吸収されるようになりました。

図2は銅ブロック周辺の立体図です。断熱壁Cの内部に基板Eが固定されています。基板の上部には、感度よく信号を取り出すために、8対の熱電対を装着しました。参照用基

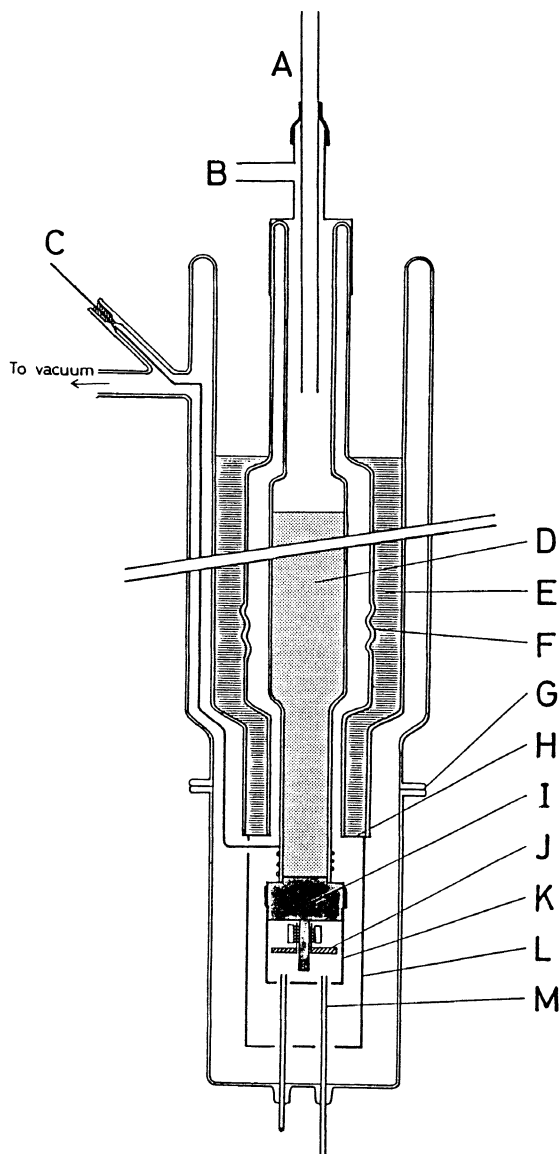


Fig. 1 Schematic cross section of the DTA apparatus for vapor-deposited sample.
(A) refrigerant inlet; (B) refrigerant outlet; (C) electrical wire; (D) liquid helium or hydrogen; (E) liquid nitrogen; (F) bellows; (G) ground glass joint; (H) copper plate; (I) copper block; (J) vapor-depositing substrate; (K), (L) adiabatic shield; (M) sample inlet.

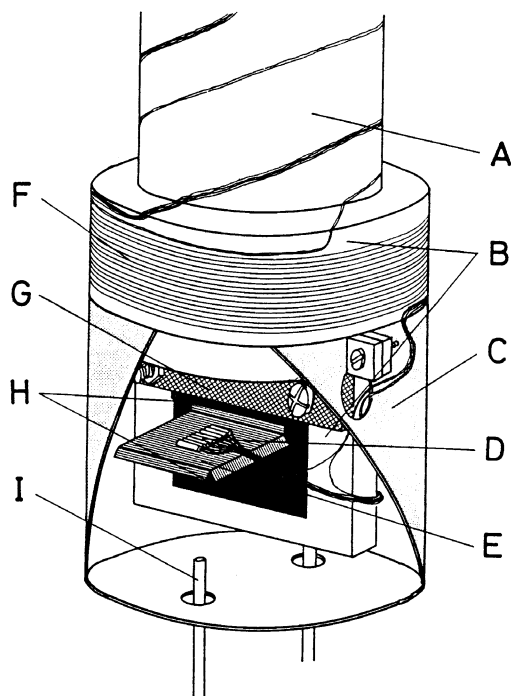


Fig. 2 Magnified sketch around the copper block.
(A) refrigerant tank; (B) copper block; (C) adiabatic shield; (D) thermocouples; (E) vapor-depositing substrate; (F) heater wire; (G) fixing plate; (H) mica plate; (I) sample inlet.

板には更に絶対温度測定用熱電対が1対取り付けられています。熱電対には、低温でも感度のよい金・鉄-クロメル熱電対を使用し、絶対温度測定用熱電対は5個の温度定点を用いて校正しました。

この装置を用いた測定例として、図3に1-ペンテンのDTA曲線を模式的に示しました。1-ペンテンは非常に結晶化が起こりにくい材料のため、液体急冷法によっても容易にガラス状態になります。図3の(1)の曲線は本レポートで紹介した、通常のDTA装置を用いて液体急冷試料を測定した結果です。71.2Kでガラス転移に伴う基線のとびが観測されました。99.8K以上の熱異常は、結晶化と融解が重なったものです。これに対して(2)の曲線は、今回試作した蒸着試料用DTA装置を用いて蒸着試料を測定した結果です。寒剤としては固体窒素を用いて蒸着しました。この場合は71.7Kでガラス転移が見ら

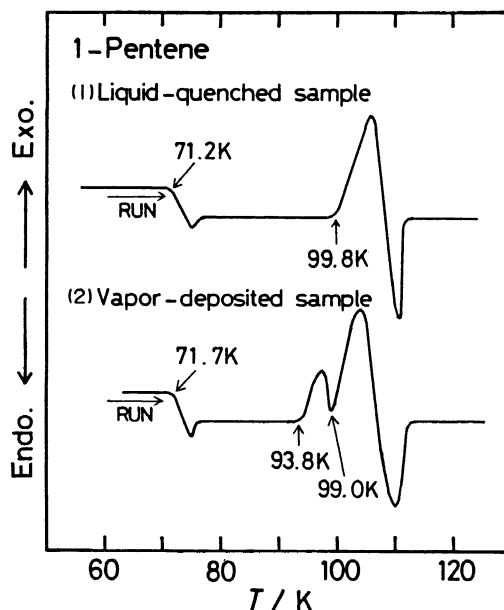


Fig. 3 DTA curves of 1-pentene.
(1) liquid-quenched sample.
(2) vapor-deposited sample.

れます。使用した装置などの実験条件が異なることを考えに入ると、両者のガラス転移温度はほぼ一致したとみなしてよいと思われます。93.8K以上の熱異常は、結晶化と融解が続いて起こっていることによります。結晶化に伴う発熱が二つのピークに分裂しているのは蒸着試料が薄膜状であるために結晶化速度に分布ができたためではないかと考えています。1-ペンテンのガラス転移温度はこれまでに報告されておらず、今回の測定で初めて、観測されたことになります。

分子構造の簡単な物質のガラス状態を作り出すことは多くの科学者の夢でもあります。今後は単原子分子に至るまで更に簡単な物質のガラス状態が実現できればと期待しています。

本装置の製作には大阪大学工作センターの甚大なる御協力を頂きました。ここに深く感謝致します。

参考文献

武田 清, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅 宏,
第22回熱測定討論会(筑波), D106(1986).