

15Kまで冷却可能な低温用示差熱分析装置

示差熱分析 (DTA) は、簡便でかつ感度のよい測定法として、古くから相転移、ガラス転移、熱分解等の研究に広く用いられてきました。今日では、性能のよいDTA装置が市販で手に入るようになっており、操作もパソコンの発達等により、非常に簡便になっています。しかし、従来のDTAは、工業目的の使用が主であることもあって、測定温度域は高温が中心で、低温は液体窒素温度 (80K) 以上に限られていました。物理化学の基礎研究にとって、80Kは決して低い温度ではありません。単純な分子からなる物質は、弱い分子間相互作用をもつため、80K以下で興味深い現象を示すことが多々あります。

今回、私たちは液体水素を冷媒として、約15Kまで冷却可能なDTA装置を開発しました。従来の装置の構造に最小限の変更を加えることにより、十分な低温を得ることができるように工夫してあります。以下にこの装置の構造と共に、装置の性能を確かめるために測定した、 ND_4HgCl_4 結晶の相転移と3-メチル-1-ブテンのガラス転移に関するDTA曲線を示します。なお、3-メチル-1-ブテンのガラス転移は本測定で初めて見つかったものです。

図1はDTA装置のクライオスタット部分の模式図です。まず、試料Mを二重ガラス管からなるDTAチューブJの中に、熱媒体のHeガスと共に封入します。次に、このチューブを基準試料 (ベンゼン等) の入ったガラス管と共に、銅製のDTAブロックNの上面の穴に挿入します。そして、両方の温度差と絶対温度を測定するためのクロメル/コンスタンタン熱電対HをDTAチューブの内管に挿入します。最後に、ジャケットKをIの位置でウッド合金を用いて取り付ければセットは完了です。以上のようにセッティングは通常のDTAと同様、非常に簡単です。

冷却はデュワーFの中に、入口Aから冷媒 (液体窒素または水素) を流し込むことにより行います。さらに出口Dから真空ポンプで強制

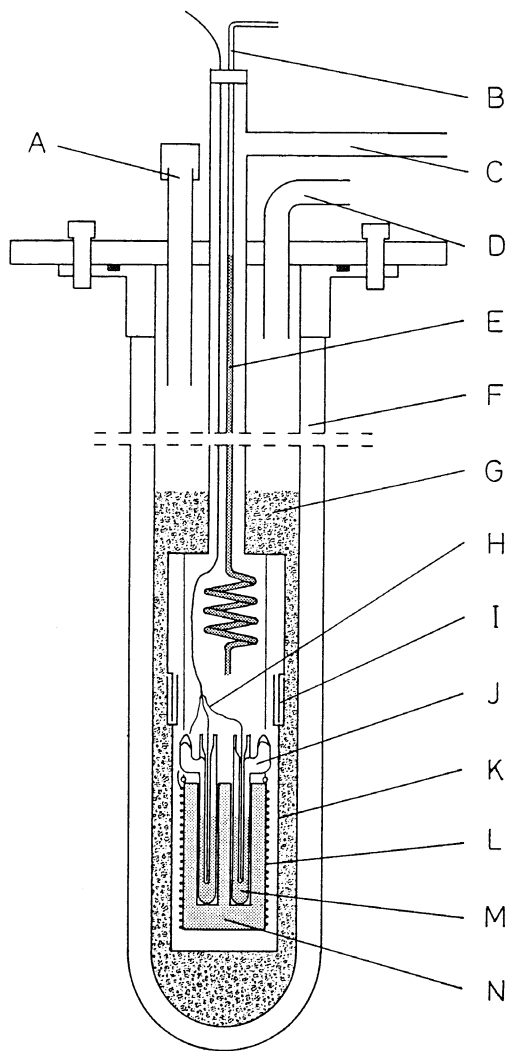


Fig. 1 Schematic drawing of the cryostat of the DTA apparatus.

(A) Inlet for coolant, (B) sample-filling tube, (C) vacuum line, (D) outlet for coolant, (E) heater for the filling tube, (F) dewar, (G) coolant, (H) chromel/constantan thermocouple, (I) joint for the can, (J) DTA tube, (K) can, (L) heater for the block, (M) sample, (N) DTA block.

排気すれば、冷媒の沸点以下の温度を得ることも可能です。DTAブロックNと冷媒の間の熱交換には、入口Cから導入したHeガス (通常80K

で7kPa)を用います。ガスの量を変えれば、冷却速度を調節することもできます。なお、昇温は従来の方式通り、DTAブロックの外側に巻き付けたヒーターLにより行います。

低温で異常を示す物質には、室温で気体状態にあるものもたくさんあります。Bはそのような気体試料を、あらかじめ液化温度まで冷却したDTAチューブに導入するための細管（下部ラセン部分は銅製、他はステンレス製）です。この図では示されていませんが、ラセン部分の先端は、必要時には試料入口に銅管が付いたタイプのDTAチューブに連結することができます。Eは試料がチューブの途中で凝結することを防ぐために、チューブ表面に巻かれたヒーター線です。

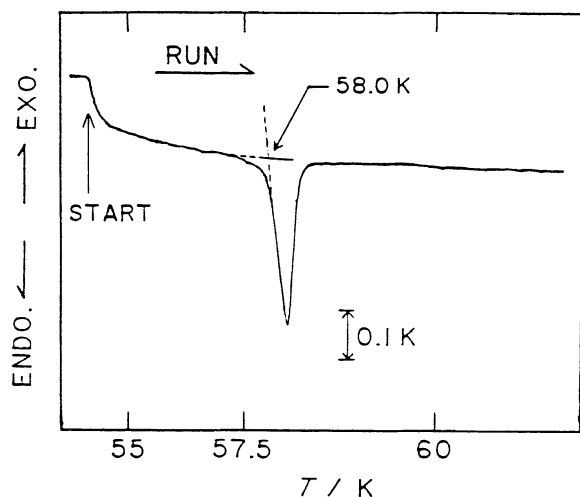


Fig. 2 DTA curve of ND_4HgCl_3 crystal.

以下に本装置を用いて行ったDTAの結果を2例紹介します。まず、図2は熱容量測定から58.26 Kにλ転移をもつことが知られている ND_4HgCl_3 結晶のDTAの結果です。DTAチューブ内の試料（約1/100モル）から、相転移で出入りする熱はわずか3 Jにすぎません。53 Kから

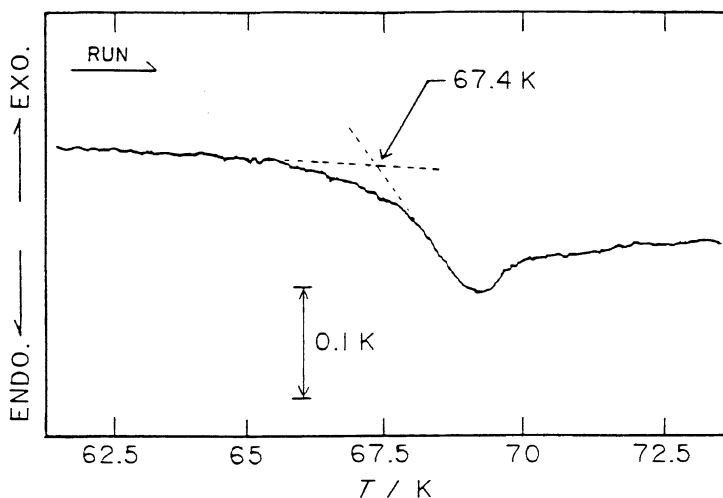


Fig. 3 DTA curve of 3-methyl-1-butene in the supercooled liquid state.

0.35 K min^{-1} の速度で昇温すると、58.0 Kに明確な吸熱のピークが現われました。この温度は熱容量測定から得られている転移温度（58.26 K）とほぼ一致しています。

図3は3-メチル-1-ブテンの昇温方向のDTA曲線です。67.4 Kにガラス転移が見出されました。DTA曲線はガラス転移点以上で C_p が急激に大きくなるのに伴い、段ができています。

異常のように、かなり小さい相転移や、ガラス転移でも十分観測可能であることが分かりました。しかも、DTA曲線の形は試料の熱容量をよく反映しています。DTAの性能を論じるうえで重要なベースラインの安定性やノイズレベルの低さ（3 mK以下）も十分と言えるでしょう。

本装置では、最低温から室温までの全領域で十分感度を得るため、クロメル/コンスタンタン熱電対を用いています。しかし、この熱電対は低温では急激に感度が悪くなります。40 K以下の測定のみに限るのならば、Fe-0.07% Au/クロメル熱電対を用いる方が適当でしょう。

参考文献

M.Oguni, N.Okamoto, O.Yamamuro, T.Matsuo, and H.Suga, *Thermochim. Acta*, 121, 323(1987).