

電気分極カロリメーター

非平衡のガラス状態から平衡状態へと移行するガラス転移点において、種々の物理量に緩和現象が観測されます。たとえば、エンタルピーや体積、電気分極などの量です。今日まで、各々の物理量の緩和に関する研究は数多く行われてきました、しかしながら、ガラス転移温度で起こる不可逆性の本質に迫ることは非常に難しく、現象を忠実に記述することも現段階では達成されたと言えます。とりわけ複数の物理量でガラス転移における物質の挙動を観測し、それらの間の関係を調べるような研究はほとんど行われていません。一つの緩和過程において、それぞれの物理量の変化にどのように分子運動が反映されるかは、大変興味深いことです。

そこで、私たちはエンタルピーと電気分極という二つの量を同時測定できるカロリメーターを新しく開発しました。緩和現象は、その性格上、全く同じ条件で起こすことが非常に難しく、別々に実験をしたのでは、全く同じ緩和を見ることはほとんど不可能です。この装置では、電極を断熱型カロリメーターに内蔵させることにより、エンタルピー緩和と同時に分極緩和を観測することが可能となりました。両緩和の直接比較により、ガラス性物質の緩和過程に関する有意義な知見が得られると期待されます。

緩和を示す二つの物理量のエンタルピーと電気分極は、物差しで長さを測るように直接測定することはできませんが、それぞれ次のように測定します。まず、エンタルピー（厳密に言えば分子配置に関するエンタルピー）は、断熱下において試料の自発的

な温度変化を測定し、それに熱容量を掛けることにより、エンタルピー変化を求めることができます。この方法によるガラス転移の研究については、これまで本レポートにおいても、毎回いくつかを紹介してきました。一方、電気分極の場合は、一對の電極板で試料をはさみ、電極板間を電氣的につないだ時、電極板上にある電荷量が試料の電気分極に相当します。したがって、電極板間に流れる電流値を測定することにより、電気分極の変化がわかります。特に、高温で電極板に電圧をかけて試料を分極させ、冷却したのち、昇温時に電極板間に観測される電流は、「熱刺激脱分極電流（TSDC）」と呼ばれています。TSDC法は、高分子の緩和現象やイオ

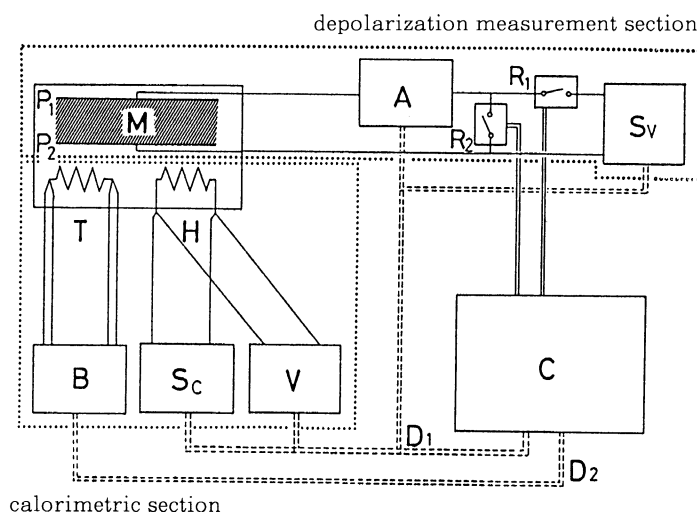


Fig. 1 Block diagram of the measurement system.

B: resistance thermometer bridge, S_c : programmable current source, V: digital voltmeter, A: picoammeter, S_v : programmable voltage source, T: thermometer, H: heater, R_1 , R_2 : relays, C: microcomputer, M: sample, P_1 , P_2 : electrodes, D_1 : interface bus (IEEE-488), D_2 : interface bus (RS-232C).

ン結合、半導体等の欠陥単位についての研究で数多く用いられてきました。

実際の測定系のブロック図を図1に示します。

電圧発生器 S_v （最高出力102.4V）で電圧を発生させ、リレー R_1 を閉じることにより試料に電場をかけ、試料を分極します。リレー R_1 を開きリレー R_2 を閉じ、微小電流計（0.1pAまで測定可能）により、脱分極電流の測定を行います。また、Rh-Fe抵抗温度計と抵抗ブリッジにより精確な温度測定を行い、定電流電源 S_c と電圧計 V によりセルに正確なヒーターエネルギーを供給しました。測定器はすべてマイクロコンピュータ C に接続されており、各測定器の操作やデータの収録はコンピュータを用いて行

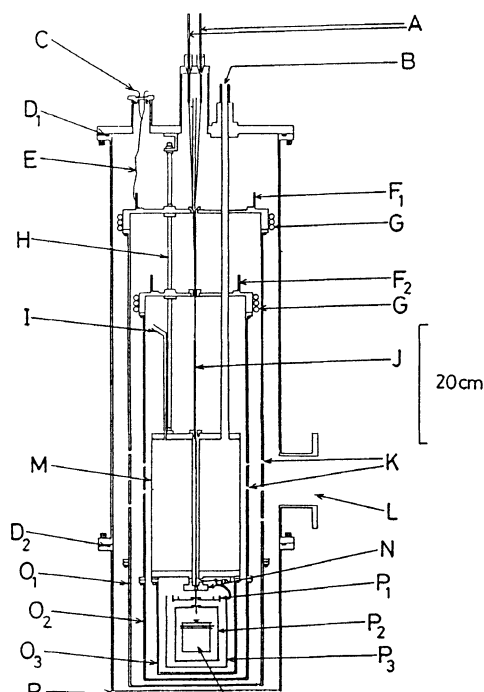


Fig. 2 Schematic diagram of the cryostat. A: hoists of the thermal switches, B: refrigerant inlet, C: vacuum feedthrough of the TS DC leads, D: rubber O-ring gaskets, E: TSD C lead wires, F_{1,2}: collars on the heat exchanger for thermal anchoring of the wires, G: heat exchange spirals for boiled-off refrigerant vapor, H: suspension, I: refrigerant exit tube, J: Nylon lines suspending the cell and adiabatic shields, K: perforation of the shields for efficient evacuation, L: outlet to vacuum line, M: refrigerant tank, N: thermal contact block, O: radiation shields, P: adiabatic shields, Q: sample cell, R: vacuum jackets.

います。コンピュータを使った測定の自動化によって、長時間、連続して緩和を追跡することができます。

図2にクライオスタットの模式図を示します。3重の放射シールドOと2重の温度制御されたシールドPにより、セルは断熱下に置かれます。

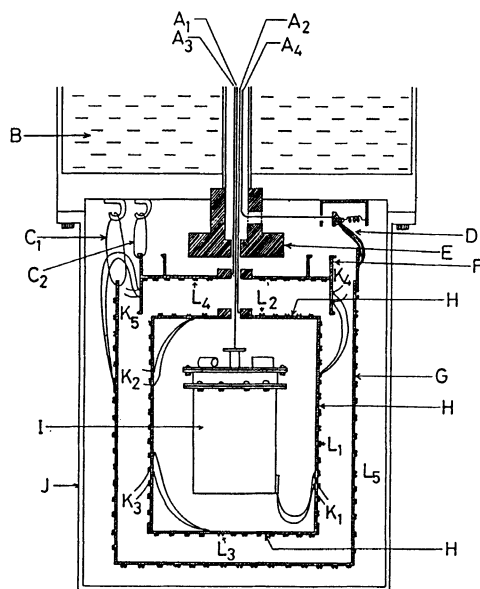


Fig. 3 Cross-sectional diagram of the adiabatic shields and sample cell.

A: Nylon lines (A₁: suspending the sample cell[I], A₂: suspending the inner shield[H], A₃: suspending the block[F], A₄: pulling the thermal switch[D]), B: refrigerant (e.g. liquid nitrogen, liquid hydrogen), C_{1,2}: Nylon loop suspending the outer shield and thermal anchoring disc, D: thermal switch of the outer shields, E: thermal contact block, F: thermal anchoring disc, G: outer adiabatic shield, H: inner adiabatic shield, I: sample cell, J: radiation shield, K₁₋₅: thermocouples, L₁₋₅: heater wires.

セル周辺の拡大図を図3に示します。試料の冷却はナイロン線A₁…A₄を引き上げ、セルIとシールド類F, H, GをブロックEに機械的に接続させ行います。

この装置で最も特徴的な部分は、試料容器です。試料容器の模式図を図4に示します。クライオスタットにつり下げられた上部の温度計支

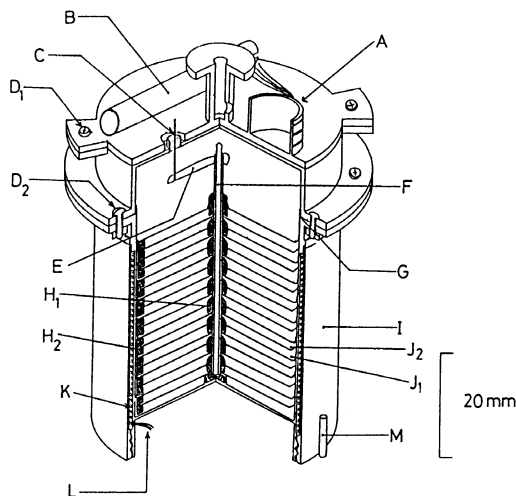


Fig. 4 Schematic drawing of the sample cell. A: thermal anchoring ring, B: tubing in which the thermometer is fixed, C: hermetically sealed electrical feedthrough for the depolarization current, $D_{1,2}$: screws fastening the thermometer unit to the lid and the lid to the main body of the cell, E: electrical contact plate, F: central axle of electrodes B(J_2), G: indium sealing, $H_{1,2}$: Teflon spacers, I: outer shell, J_1 : electrode A, J_2 : electrode B, K: heater wire, L: leads of heater wire, M: copper tubing that accepts to differential thermocouple junction.

持部に対して、試料容器はネジ止めされています。電極板 J_1 , J_2 それぞれ 9 枚ずつあり、電場のかかる部分は 18 層構造となっています。電極板 J_1 は試料容器と同電位であり、電流測定用のリード線の一方がネジ D_1 に固定されます。電極 J_2 は中心の銅管を心棒 F が通り、羽根状の板 E がガラスで絶縁された端子 C に接触します。端子 C にもう一方の電流測定用のリード線がハンダ付けされます。試料になるべく均一な電場がかかるよう、二つの電極板間には間隔を一定に保つために、テフロンスペーサ H_2 をはめています。その間隔は 1.8 mm となっています。電気容量をふやすためと、試料の温度が均一になるよう熱伝導性を考え合せ、このような構造としました。材質は、容器と温度計支持部が銅製で、電極板間は強度を持たせるため、リン青

銅を用いています。共に金メッキを施してあります。セルの静電容量は 84 pF, 最大電界は 55 kV/m です。電場のかかる試料の体積は約 34 cm³ です。

図 5 に空セルの熱容量のばらつきを示します。70 K 以下と 290 K 付近では、 $\pm 0.3\%$ ほどのばらつきがありますが、90 K から 280 K の間では $\pm$

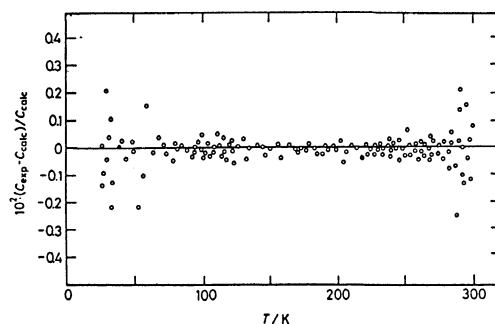


Fig. 5 Deviation plots of the heat capacities of the empty cell from the smoothed curve.

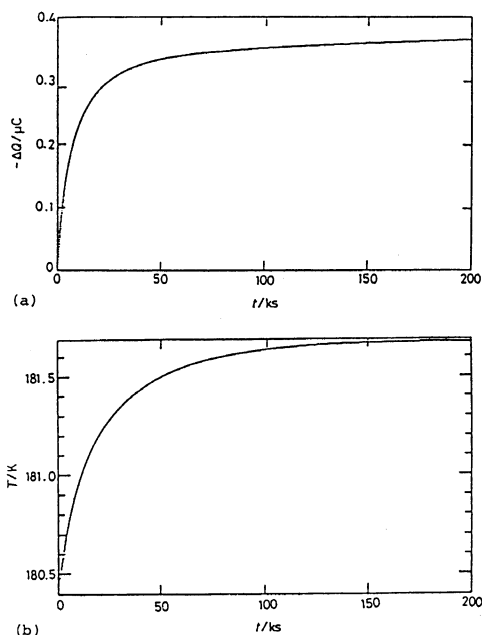


Fig. 6 Comparison of the polarization and enthalpy relaxations of glycerol: (a) the depolarization charge and (b) the temperature as a function of time.

Table 1 The parameters of exothermic and polarization relaxations. The temperature rose from T_i to T_f as a result of the exothermic relaxation.

temperature		W-W parameters			
		enthalpy		polarization	
$\frac{T_i}{K}$	$\frac{T_f}{K}$	$\frac{\tau_{0,H}}{ks}$	β_H	$\frac{\tau_{0,P}}{ks}$	β_P
180.35	181.50	14.8	0.87	8.3	0.70
180.40	181.69	20.0	0.73	5.0	0.43
182.09	182.87	11.4	0.84	9.3	0.62
182.27	182.97	11.1	0.86	6.9	0.67
183.15	183.64	8.5	0.91	3.6	0.71

0.1%以内に収まります。

測定例として、グリセリンのガラス転移点における発熱緩和と脱分極緩和の様子を図6に示します。これは、210Kで電場をかけて急冷し、180Kにおいて脱分極緩和と発熱緩和を観測しました。両者を数値的に比較するため、Kohlrausch-Williams-Watts経験式でフィッティングして、パラメーターを決定しました。表1

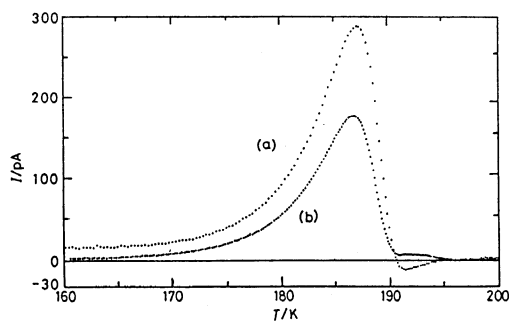


Fig. 7 TSDC cureves of glycerol. The polarized sample was heated by a constant current I_h . (a) $I_h = 38\text{mA}$. (b) $I_h = 30\text{mA}$.

にいくつかの温度で緩和させた時のパラメーターを示します。緩和時間と非指数パラメーター β に、両緩和の間で大きな違いが見られました。

図7によくおこなわれてきた一般的なTSDC法の結果を示します。分極させた試料を一定のヒーター電流で加熱した時の脱分極電流です。試料は緩和の実験と同じくグリセリンです。ガラス転移点の188Kでピークが見られます。

今回の試料は液体から作られたガラスであり、またグリセリン分子内の自由度も大きいので、モデルをつくって結果を解析するには複雑すぎる系です。今後、単純なモデルで表現できるような系について測定し、議論したいと考えています。

本装置において重要な役割をする試料容器等については、大阪大学工作センター機械工作室において精密に製作されました。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

岸本勇夫, 松尾隆祐, 菅 宏, 第23回熱測定討論会(広島), 3105B (1987).