

断熱型熱量計の開発

— 2 成分系液晶の熱容量を測定するために —

熱容量測定の実験は、絶対エントロピーを主とする化学熱力学の基本データを決定する手段として、また、相転移現象をはじめとする凝縮相物理化学上の興味ある問題を、構造解析や分光学的方法と互いに補う立場から研究する手段として発展してきました。私たちマイクロ熱研究センターにも熱容量を測定する様々な熱量計がありますが、その主な方法は断熱法と呼ばれるものです。この方法でこれまで様々な物質の熱容量が測定されてきましたが、その多くは純物質、つまり単成分系においてのものでした。

当センターでは、複雑な系の熱力学も視野に入れ研究対象を拡大する一環として、溶質（界面活性剤など）と溶媒（水など）の濃度に依存して液晶相が発現する「リオトロピック液晶」を取り上げることにになりました。まずはその熱容量を測定するために、断熱型熱量計の製作に取り掛かりました。当センターで過去に、界面との相互作用の解明のために、液晶に異物を混合、攪拌する、という処理をし易いような試料容器—セル—を備えた断熱型熱量計が計画されていたので、これを上手く利用することにしました。リオトロピック液晶も2成分系である点で、そのような処理をし易いようなセルが必要だからです。

セルの構造を Fig. 1 に示します。セルは、試料を直接入れる本体と、セル加熱用のヒーター線が巻いてあるスカート部、及び白金抵抗温度計が取り付けられているふた、の3つのパーツから成ります。このセルは、ヒーターで発生する熱がすぐには試料まで行き届かない等、セルが備えるべき条件に欠けている点があります。しかしながら、界面活性剤と水の2つの成分が入った試料を、超音波洗浄器に掛けて容易に均一化することが出来る等、研究対象となる物質や実験の特殊性を考慮すると、このセルの特徴は、原理的な構造上の欠点を補うのに十分なものであると考えました。

熱容量やエンタルピーの絶対値を高い精度・確度で得るためには、試料を如何にして断熱状

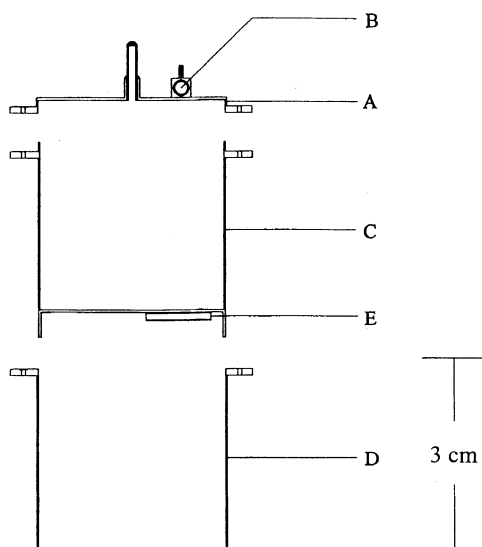


Fig.1 Schematic drawing of the sample cell. A, lid; B, platinum thermometer; C, cover wound heater; E, thermocouples socket.

態にさせるかが命です。試料が熱流として外界とエネルギー交換することがないように、試料を真空中に置き、試料と同じ温度のシールドで囲うことで、原理的には断熱状態を作り出すことが出来ます。実際には、試料を封入したセルと同じ温度に制御された断熱シールドで幾重にも取り囲むことで、この断熱条件を達成しています。セルと断熱シールドとの温度差を検知するためには、熱電対が用いられます。今回製作した熱量計での熱電対の配置を、Fig. 2 に模式的に示しました。セルサイド間に熱電対が配置されますが、この際セル側の熱電対末端は、セル本体の底に取り付けたソケットの中に差し込むようにし、出来るだけ試料との温度差を検知しているのと変わらない状態になるようにしました。内側の断熱シールドトップ、ボトム、外側の断熱シールド、及びブロックの各熱電対はサイドに対して、さらに、一番外側の断熱シールドの熱電対はブロックに対して配置しました。

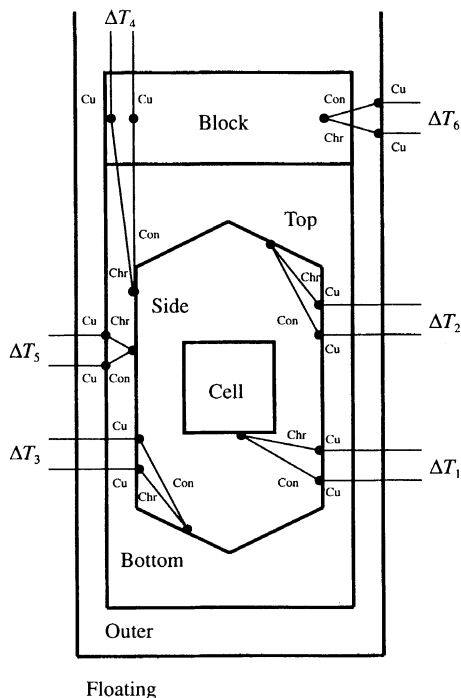


Fig.2 Block diagram of the adiabatic control system. Chr, Con and Cu denote chromel, constantan, and copper wires of the thermocouples, respectively.

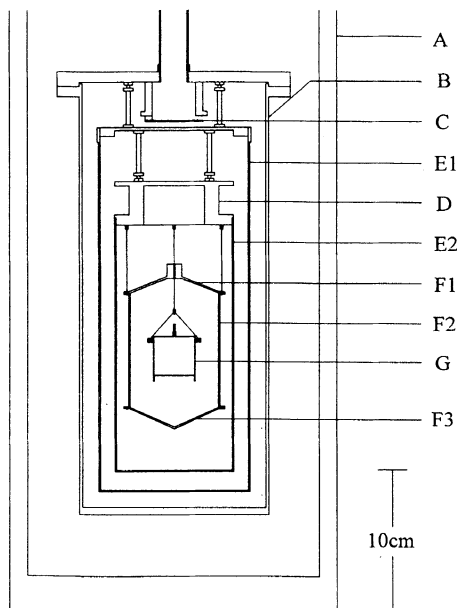


Fig.3 Schematic drawing of the adiabatic calorimeter for lyotropic liquid crystalline samples. A, refrigerant tank; B, vacuum can; C, radiation shield; D, thermal anchoring block; E, outer adiabatic shields (E1: floating, E2: outer); F, inner adiabatic shields (F1: top, F2: side, F3: bottom); G, sample cell.

このようにして検知された温度差に対して、各断熱シールドの温度制御を行うことで、断熱状態を達成しています。

熱量計内部の断面図を Fig. 3 に示しました。試料はセル G に封入され、温度制御された断熱シールド E, F で外界との熱の出入りを断ちます。冷媒タンク A には液体窒素を満たし、インジウムでシールされた真空キャン B の内部は、上部排気系へと繋がって、高真空（ $\sim 10^{-6}$ Torr）に排気されます。このようにして

得られた断熱状態の下での測定が行われます。

現在、この熱量計を用いて、リオトロピック液晶の熱容量を測定しています（詳細は、研究紹介 20 を参照）。溶質をセルに入れ、そこに水を加えていくことで濃度の異なる試料を順次調製し、その各々に対して、温度スキャンで熱容量を測定しています。将来的には、温度一定の下で濃度スキャンによる熱量測定と比較していきたいと考えています。

（西澤 誠）