

# AC カロリメトリーとガラスの熱容量スペクトロスコピー

三重大学工学部 松岡 純

## AC Calorimetry and Heat Capacity Spectroscopy of Glass

Jun Matsuoka

Faculty of Engineering, Mie University

### 1. はじめに

物質の比熱は温度により一意的に決まる平衡熱力学量として、普通は扱われている。しかし緩和過程が関係する非平衡状態では比熱も時間と共に変化しえる。ガラス転移温度近くの比熱を DSC で測定すると昇温や冷却の速度により異なった値が得られることが、その例である。このように比熱が時間に依存することは明らかであるが、その厳密な解析は今まで困難であった。DSC で比熱を測定すると、温度による比熱変化と時間による比熱変化の重なり合った応答しか観測できないことが、困難さの原因の一つである。

ところで時間に依存する物性は、その時間依存性をフーリエ変換すると、周期的刺激に対する応答として、周波数の複素関数で記述できる。たとえば圧力に対する応答が複素弾性率、電場に対する応答が複素誘電率である<sup>1)</sup>。複素物性の虚数部分が、緩和現象などによる応答の遅れで生じた損失を表している。一定の周波数で周期的に試料の加熱・冷却を繰り返して温度の振動から物性を測定する AC カロリメトリー<sup>2),3)</sup>を用いるとこれらと同様に、熱物性についても周波数依存性を複素量として測定出来ることが、最近 Birge ら<sup>4),5)</sup>と Christensen<sup>6)</sup>によって示された。この方法は周波

数依存性を測定することから熱容量スペクトロスコピーと名付けられたが、DSC と違って比熱の温度依存性と時間依存性を完全に分離でき、また比熱の緩和時間を 5 桁以上もの時間スケールにわたって測定することが可能である。

この文では、AC カロリメトリーによる熱物性の精密測定について述べた後、ガラス転移点近くでの比熱緩和の熱容量スペクトロスコピーによる研究について紹介する。

### 2. AC カロリメトリー

AC カロリメトリーは 0.04% の比熱変化を測定でき<sup>2)</sup>、1 mK の温度分解能をもつ<sup>7)</sup>、高分解能の熱測定法である。原理的には、レーザーフラッシュ法などのパルス法での応答をフーリエ変換すれば、同じ結果が得られる。しかし実際にはレーザーフラッシュ法の精度は良くても 2 桁であり、その差は歴然としている。Fig. 1 のモデルで測定原理を説明する。比熱  $C_p(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 、熱伝導率  $\kappa(\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 、モル体積  $v(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$  の物性値をもち、厚さ  $L(\text{cm})$ 、面積  $A(\text{cm}^2)$  の試料を考える。一定温度  $T_0$  の熱浴中にある試料の表面 ( $x=0$ ) に、角周波数  $\omega$  で強度が変化する交流熱流  $Q_0(1+\cos \omega t)(\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$  を与えると、それに伴い試

料温度が振動し、この振動から熱物性が求められる。AC加熱の方法としては、試料表面に発熱体薄膜を着けて通電加熱する方法、受光膜を着けた試料表面に光を照射する方法などがある。測定は通常、温度振幅が0.1 K以下で行う。

最初に試料厚さ  $L$  が薄い場合を考える<sup>2),3),7)</sup>。試料表面 ( $x=0$ ) に入った熱は、試料から熱交換物質へと伝わり、熱浴へと散逸する。熱交換物質の熱コンダクタンスを  $K_b(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$  とすると、試料裏面 ( $x=L$ ) での温度は近似的に<sup>2),3)</sup>、

$$T(L, t) = \frac{Q_0}{\omega C} \cos(\omega t - \alpha) + \frac{Q_0}{K_b} + T_b \quad (1)$$

となる。ここで、

$$C = C_p \cdot v^{-1} \cdot L \cdot A \quad (2)$$

$$\alpha = \arcsin \left[ \frac{1 - 4\omega^2 \tau_i^2 / 3 + \sqrt{10} \tau_i / \tau_e}{1 + \omega^{-2} \tau_e^{-2} + \omega^2 \tau_i^2 + \sqrt{40} \tau_i / \tau_e} \right] \quad (3)$$

$$\tau_e = C / K_b \quad (4)$$

$$\tau_i = L^2 C / 90 \kappa v \quad (5)$$

である。 $\tau_e$  は試料から熱浴へ熱が散逸するのに必要な時間、 $\tau_i$  は試料内の温度が均一になるのに必

要な時間で、(1)式は  $\tau_i^{-1} < \omega < \tau_e^{-1}$  のとき成り立つ。厚さ0.1 mmのガラスに対して  $\tau_i^{-1}$  は300 Hz程度であり、また  $\tau_e$  は装置に依存するが、筆者が用いた装置(真空理工 ACC-1 L/M)では  $\tau_e^{-1}$  が約0.03 Hzであった。試料の温度振動の振幅を測定すると、その逆数から(1)式により比熱を求めることができる。Fig. 2に例として、BaMnF<sub>4</sub>のインコメンシュレート相転移の、Tsuboiら<sup>8)</sup>による測定結果を示す。転移点近くで比熱が $\lambda$ 状に変化しているのがわかる。ピークの半値幅はこの測定では0.3 Kであるのに対し、DSCによる測定では幅5 Kの幅広いピークしか得られていない。このようにACカロリメトリーは温度分解能が非常に良いので、相転移の研究に広く用いられている<sup>9)</sup>。

次に、試料厚さ  $L$  が厚い場合を考える。この場合、試料裏面 ( $x=L$ ) の温度は時間によらず一定の値であると考えてよい。しかし試料表面 ( $x=0$ ) では温度が振動し、その振幅から比熱に関する情報を得ることができる<sup>5)</sup>。試料裏面 ( $x=L$ ) での温度を  $T_b$  とすると、試料表面 ( $x=0$ ) の温度は、

$$T(0, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{A \kappa \omega C_p / v}} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) + \frac{Q_0 L}{A K_b} + T_b \quad (6)$$

となる。この方法で得られる情報は比熱と熱伝導率の積  $C_p \kappa$  (thermal effusivity と呼ばれる) である。比熱そのものを測定できるわけではないが測定周波数の上限に対する制約が無いので、比熱の

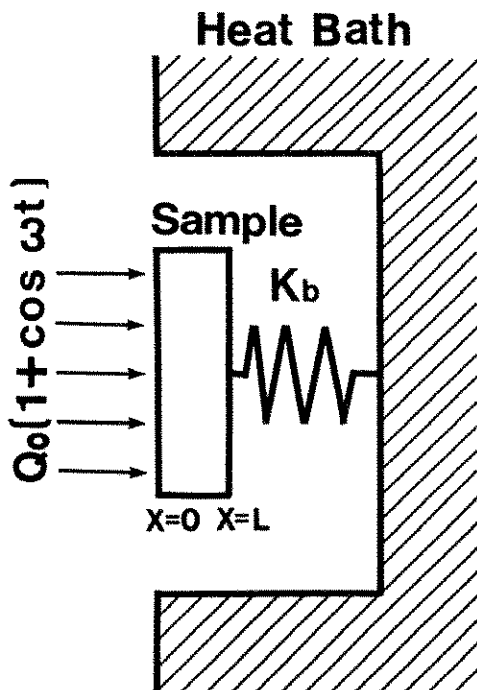


Fig. 1 ACカロリメトリーの測定原理図

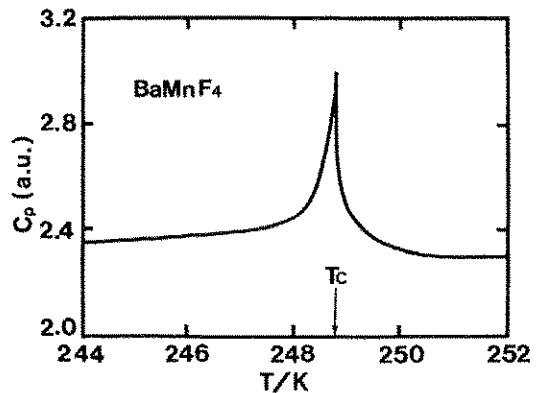


Fig. 2 ACカロリメーターで測定した BaMnF<sub>4</sub>の相転移点近くでの比熱<sup>8)</sup>

周波数依存性を測定する熱容量スペクトロスコピーに用いられ、0.035 Hz から 3.5 kHz までの広い周波数範囲で測定が行われている<sup>5)</sup>。試料表面に金属薄膜を着けて発熱体兼抵抗温度計とし、角周波数  $\omega/2$  の交流で AC 加熱して金属薄膜の抵抗の温度依存性により生じる角周波数  $3\omega/2$  の電圧成分を測定する  $3\omega$  法を用いると、測定回路にホイートストンブリッジとロックインアンプを用いることで、精密な比熱測定が可能である<sup>9)</sup>。

上記の場合には試料表面を場所によらず一様に加熱したが、幅の狭い発熱体を用いて試料表面の一部を AC 加熱し、温度振動の位相の発熱体幅依存性を調べると、比熱と熱伝導率を別々に求めることができる<sup>10)</sup>。また細いワイヤ発熱体を用いると温度振動の周波数依存性から熱伝導率が求められ、Cahill ら<sup>11)</sup> は  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$  など 5 種類のガラスについて、30 K から 300 K の温度範囲で熱伝導率を測定している。彼らが AC カロリメトリーを用いたのは、熱輻射による誤差を除去できるためである。 $\text{SiO}_2$  ガラスに対する彼らの試算では、定常法による測定では 100 K でも輻射による誤差は 15% もあるのに対し、AC 法では 100 K では 0.01% 以下、1000 K でも高々 2% の誤差しかない。(測定結果はガラスの格子振動をフラクトンと考える理論とは一致しなかった。ゲルの格子振動はともかく、ガラスまでフラクトンで考えることは、やはり無理なのであろう。Alexander や Orbach も最近、ゲル中のフラクトンには言及してもガラスについては述べなくなったようである。)

### 3. 熱容量スペクトロスコピー

ガラス融液を冷却すると転移点の近くで粘性が非常に高くなり、構造緩和に要する時間が長くなる。これは、大きな比熱を持つ融液状態から小さな比熱を持つガラス状態へと変化するのに (またはその逆の変化をするのに) 時間がかかることを示している。そこで平衡状態における比熱の概念を、緩和過程を含む (時間依存性、つまり周波数依存性を含む) ものに拡張する。一定圧力下にある試料に微少熱量  $q$  を与え、そのときの温度変化を  $\Delta T$  とすると、平衡状態での定圧比熱は

$$q = C_p \Delta T \quad (7)$$

で定義される。これをもとに周波数に依存する比熱を、以下のように定義する<sup>5), 12)</sup>。時刻  $t=0$  で試料温度  $T$  を  $\Delta T$  だけステップ状に変化させ、その後は温度  $T + \Delta T$  に保つ。このとき時刻  $t=0$  以降に外から試料に供給される熱量の総計  $q(t)$  は、

$$q(t) = \{C_{p\infty} + (C_{p0} - C_{p\infty})[1 - \Phi(t)]\} \Delta T \quad (8)$$

と表すことができる。ここで  $C_{p\infty}$  は  $t=0$  (すなわち  $\omega=\infty$ )、 $C_{p0}$  は  $t=\infty$  (すなわち  $\omega=0$ ) における比熱であり、また  $\Phi(t)$  は緩和関数で  $t=0$  で 1、 $t=\infty$  で 0 である。 $C_p(t) = q(t)/\Delta T$  とおきフーリエ変換すると AC 加熱に対する比熱の周波数依存性が得られ、角周波数  $\omega$  に対する応答は、

$$C_p(\omega) = C_{p\infty} + (C_{p0} - C_{p\infty}) \int_0^\infty \left[ -\frac{d}{dt} \Phi(t) \right] e^{i\omega t} dt \quad (9)$$

となる。比熱  $C_p(\omega)$  は複素数になる。その実数部  $\text{Re}[C_p(\omega)]$  は角周波数  $\omega$  で振動する熱流に対し即座に応答する通常の比熱に相当する成分であり、虚数部  $\text{Im}[C_p(\omega)]$  は比熱の緩和に関係した成分を表している。この比熱  $C_p(\omega)$  を、複素誘電率、複素弾性率と同じように複素比熱と呼ぶ。単純緩和 (緩和関数が  $\exp(-t/\tau)$  になる) のときは、緩和時間  $\tau$  と AC 加熱の角周波数  $\omega$  の間に  $\omega = \tau^{-1}$  の関係が成り立つときに虚数部は最大になる。

虚数部の存在は実験的には、AC 加熱によって生じる温度振動の、位相のシフトとして観測される。例として筆者らが測定したリン酸リチウムガラスの複素比熱の大きさと位相シフトを、Fig. 3 に示す。比熱が大きく変化する転移点の近くで位相がシフトしているのがわかる。複素比熱の大きさ  $C_p(\omega)$  とシフト角度  $\theta$  から、比熱の実数部と虚数部はそれぞれ、

$$\text{Re}[C_p(\omega)] = C_p(\omega) \cos(\theta) \quad (10)$$

$$\text{Im}[C_p(\omega)] = C_p(\omega) \sin(\theta) \quad (11)$$

として求められる。

ガラスの転移点付近での複素比熱についての最初の研究は、グリセリンについての Birge ら<sup>4), 5)</sup> と Christensen<sup>6)</sup> の研究と、プロピレングリコールについての Birge<sup>5)</sup> の研究である。プロピレングリコールについての Birge による美しい結果<sup>9)</sup>

を、Fig. 4 に示す。比熱の虚数部にピークが存在し、比熱緩和が生じていることがわかる。縦軸は比熱と熱伝導率の積  $C_p\kappa$  であり比熱そのものではないが、熱伝導率の温度変化は小さくて転移点の近くでも他の温度領域と変わらず、周波数依存性も無い（位相のシフトを引き起こさない）ことが確かめられているので<sup>10)</sup>、この結果は転移点付近での比熱の挙動を表していると考えてよい。比熱の実数部  $Re(C_p\kappa)$  は DSC などによる通常の比熱測定の場合と同様に階段状に変化しており、周波数  $\nu(=\omega/2\pi)$  が高くなるほど、その温度は高温側にシフトする。比熱の虚数部  $Im(C_p\kappa)$  が最大になる温度も、これに対応して高温側にシフトする。DSC による測定は AC カロリメトリーにおいて周波数  $\nu$  が 0 Hz の場合に相当するので、AC カロリメトリーで比熱の変化する温度は、通常のガラス転移温度よりも高くなる。

複素比熱を周波数に対してプロットすると Fig. 5 になる。誘電率で得られるのと同じ形をした美しい分散曲線が得られている。複素比熱の虚数部は高周波数側に裾を引き、緩和時間に分布があることを示している。緩和時間  $\tau$  の分布関数

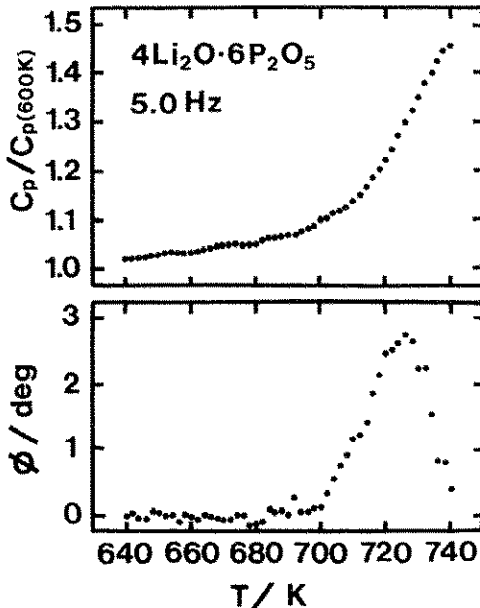


Fig. 3 40 Li<sub>2</sub>O·60 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの転移点近傍における AC 比熱の大きさと位相シフト

$f(\tau)$  は、William-Watt 型  $f(\tau)=B \exp \{-(\tau/\tau_0)^{\beta}\}$  でも、また Davidson-Cole 型  $f(\tau)=A\{\tau/(\tau_0-\tau)\}(\tau<\tau_0)$  を用いてもフィッティング可能であった<sup>5)</sup>。比熱の実数部と虚数部の間には、温度時間換算則が成り立つことも示されている<sup>6)</sup>。

複素比熱の虚数部のピーク周波数  $\nu_M$  の温度依存性は Fulcher 則  $\nu_M=\nu_0 \exp \{-A/(T-T_0)\}$  とスケールリング則  $\nu_M=\nu_0[(T-T_0)/T_0]^{\alpha}$  のどちらを用いてもきれいにフィッティングできた。ただしスケールリング式を用いた場合には、指数  $\alpha$  が理論とかけ離れた異常に大きな値（約 15）になった<sup>5)</sup>。この  $\nu_M$  の温度依存性は誘電緩和、光子相関、超音波減衰、ブリュアン散乱などにおける周波数の温度依存性と同じ曲線にのった<sup>13)</sup>。複素比熱から得られるのはエンタルピー揺らぎの相関時間<sup>5),14)</sup>であり、光子相関やブリュアン散乱で得ら

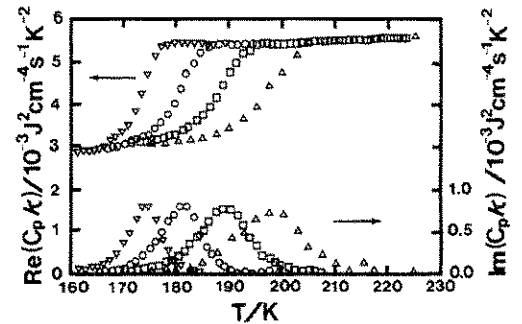


Fig. 4 プロピレングリコールの  $C_p(\omega)\chi(\omega)$  の実数部と虚数部の温度変化<sup>5)</sup>。▽：0.11 Hz，○：4 Hz，□：110 Hz，△：1900 Hz。

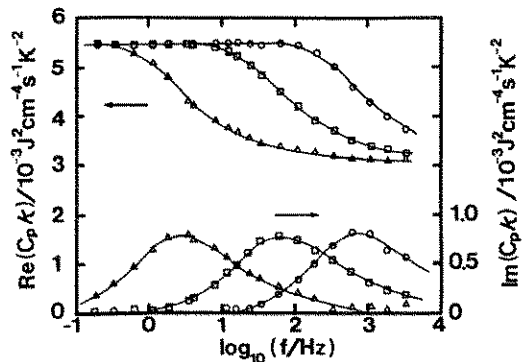


Fig. 5 プロピレングリコールの  $C_p(\omega)\chi(\omega)$  の実数部と虚数部の周波数依存性<sup>5)</sup>。△：T=180.5 K，□：T=188 K，○：T=195.5 K。

れるのは密度揺らぎの相関時間なので、エンタルピー揺らぎと密度揺らぎが同じ動力学に支配されていることがわかる。この結果は、比熱の緩和が体積粘性に支配されると考える Zwanzing<sup>15)</sup>の現象論的な理論で説明できる。誘電率と比較すると、 $\nu_M$  は同じ値でも虚数成分のピークの半値幅は比熱の方が誘電率より大きく、誘電率への寄与が小さい緩和成分も比熱には含まれていることがわかる<sup>16), 17)</sup>。

これまでに複素比熱が測定されたガラスには他に、有機低分子ではオルトターフェニルとオルトフェニルフェノールの混合体<sup>10)</sup>とサロール<sup>17)</sup>があり、有機高分子ではポリプロピレン<sup>18)</sup>がある。無機ガラスでは  $B_2O_3$  ガラスとホウ酸ナトリウムガラス<sup>19), 20)</sup>、リン酸リチウムガラス<sup>20), 21)</sup> について、筆者らにより測定が行われている。

$B_2O_3$  ガラスでは有機のガラスと同じような複素比熱の挙動が得られたが、アルカリイオンを含むガラスでは、比熱の虚数部分にこれらと異なる挙動が見られた。Fig. 6 に  $20Na_2O \cdot 80B_2O_3$  ガラスの複素比熱の温度依存性を示す。周波数が低くなると、比熱の虚数部分が急激に大きくなっているのがわかる。また虚数部のピーク位置の周波数依存性から求めた見かけの活性化エネルギーは粘性の活性化エネルギーよりかなり高く、内部摩擦の

活性化エネルギーに近かった。ガラス骨格自体の緩和とそれに誘起されたアルカリサイトの緩和の重ね合わせでこの挙動を説明できないかと筆者は考えているが、正しい解釈のためには、さらに多くのデータを蓄積することが必要であろう。

ガラスの加熱過程及び冷却過程で複素比熱を測定すると、得られる比熱が加熱と冷却で同じになり、また加熱、冷却の速度にも依存しないことが確かめられている<sup>19), 20)</sup>。これは、AC カロリメトリーでは比熱の温度依存性と時間依存性を完全に分離でき、その温度における平衡状態での比熱を熱応答の遅れに無関係に測定できることを示すと共に、ガラス本来の比熱は転移点付近でも冷却速度にはほとんど依存しないことも示している。

以上の実験の他に、LJ 系で複素比熱の MD シミュレーションが行われており<sup>14)</sup>、また光音響法 (PAS) の応答の変調周波数依存性によって複素比熱を測定する試みもなされている<sup>22)</sup>。

比熱はエンタルピーやエントロピーと直接関係した量であるので、ガラス転移の研究において複素比熱の測定は複素誘電率や複素弾性率の測定よりも、より基本的な情報を与える。またガラス転移以外にも緩和を伴う現象は数多くあり、それらの場合にも複素比熱の概念は、現象を解明する上で有力な手段と考えられる。熱容量スペクトロスコピーは物質の動的特性に対する理解を深める上で、今後有力な手段になるであろう。

#### 4. おわりに

3 年ほど前に、「単にガラスを使っただけの研究でなく、ガラス自体の研究をしてみたい。」などとぼんやり考えながら古い雑誌を見ていて、偶然に Birge の論文<sup>5)</sup> をみつけました。その後、大工試の中に AC カロリメーターが入り、その装置を借りて複素比熱の測定を始めました。このような仕事はすぐに社会に役立つ分野ではありませんが、ガラスにこだわる以上は、このような仕事も必要ではないかと思っています。

最後に、AC カロリメーターを使用させていただき、また有益な助言を頂いた大阪工業技術試験所ガラス・セラミック材料部機能性セラミックス研究室の山下博志室長に感謝致します。

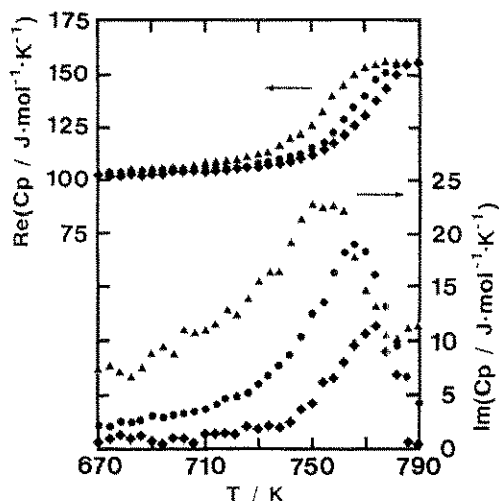


Fig. 6  $20Na_2O \cdot 80B_2O_3$  ガラスの複素比熱  $C_p(\omega)$  の実数部と虚数部の温度変化。▲: 0.3 Hz, ●: 1.0 Hz, ◆: 3.0 Hz.

## 参考文献

- 1) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., Wiley, 1976, p. 778, p. 925
- 2) P.F. Sullivan and G. Seidel, Phys. Rev., **173** (1968) 679
- 3) I. Hatta and A. J. Ikushima, Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 1995
- 4) N. O. Birge and S. N. Nagel, Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 2674
- 5) N. O. Birge, Phys. Rev. B, **34** (1986) 1631
- 6) T. Christensen, J. Phys. (Paris) Colloq., **46** (1985) C8-635
- 7) 八尾晴彦, 八田一郎, 固体物理, **24** (1989) 769
- 8) T. Tsuboi, I. Matsubara and H. Yamashita, Phys. Rev. B, **43** (1991) 6174
- 9) N. O. Birge and S. N. Nagel, Rev. Sci. Instrum., **58** (1987) 1464
- 10) P. K. Dixon and S. N. Nagel, Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 341
- 11) D. G. Cahill and R. O. Pohl, Phys. Rev. B, **35** (1987) 4067
- 12) 八田一郎, 阿竹徹, 熱測定, **16** (1989) 10
- 13) N. O. Birge, Y. H. Jeong and S. N. Nagel, Ann. New York Acad. Sci., **484** (1986) 101
- 14) G. S. Grest and S. N. Nagel, J. Phys. Chem., **91** (1987) 4916
- 15) R. Zwanzig, J. Chem. Phys., **88** (1988) 5831
- 16) K. L. Ngai and R. W. Rendell, Phys. Rev. B, **41** (1990) 754
- 17) P. L. Dixon, Phys. Rev. B, **42** (1991) 8179
- 18) 灰川裕司, 猿山靖夫, 日本物理学会 1990 年秋の分科会 (岐阜) 1990
- 19) 松岡純, 若林肇, 第 31 回ガラス討論会 (札幌) 1990
- 20) J. Matsuoka, K. Kamiya, H. Yamashita and H. Wakabayashi, International Conference on Science and Technology of New Glasses, Tokyo, 1991
- 21) 松岡純, 若林肇, 日本セラミックス協会 1991 年年会 (東京) 1991
- 22) 古結智之, 高橋英二, 金安正典, 小島誠典, 小島誠治, 第 38 回応用物理学関係連合講演会 (平塚) 1991

## 〔筆者紹介〕



松岡 純 (まつおか じゅん)  
昭和 60 年 3 月 京都大学工学部  
工業化学科卒業  
昭和 62 年 3 月 同大学院工学研  
究科修士課程修了  
昭和 62 年 4 月 大阪工業技術試  
験所研究員  
平成 3 年 3 月 三重大学工学部助  
手

## 〔連絡先〕

〒514 津市上浜町 1515  
三重大学工学部分子素材工学科  
TEL 0592-32-1211

## Abstract

AC calorimetry and heat capacity spectroscopy of glass are briefly reviewed. The foundation, experimental methods and advantages of AC calorimetry for the measurement of heat capacity are discussed. AC calorimetry is very sensitive to the change in heat capacity, and has high resolving power in temperature. Thermal conductivity can also be measured by this method with high accuracy. Heat capacity spectroscopy is a method which is an application of AC calorimetry and measures the relaxation behavior of heat capacity. Complex heat capacity, which is an essential concept in heat capacity spectroscopy, is defined, and then the application of specific heat spectroscopy to the study of glass transition is discussed. The discussion includes the shape of relaxation function of heat capacity, temperature dependence of relaxation time, its relation to the relaxation of other properties, and their compositional dependences.