

熱容量スペクトロスコピー

八田 一郎*, 阿竹 徹**

(昭和63年10月13日受理)

Heat Capacity Spectroscopy

Ichiro Hatta*, Tooru Atake**

In principle we can expect the dependence of heat capacity on time or frequency in every materials. However, owing to the limitation of the experimental technique only a few phenomena, *e.g.*, the logarithmic decay in amorphous, the frequency dispersion near glass transition, *etc.*, have been reported. Recently a new method, which can measure a thermodynamical quantity related to heat capacity, has been developed by applying ac calorimetry. In this review article, we introduce the method and its application to glass transition; Using the method thermal effusivity given by the product of $c\kappa$ (c is heat capacity and κ is thermal conductivity) is obtainable; The measurement of frequency dependence of $c\kappa$ has been performed at the glass transition of glycerol and others in the frequency range over the low to high frequency limit; The detailed analysis of the results has been carried out and the mechanism of the glass transition has been discussed. Furthermore, it is pointed out that combining $c\kappa$ with the thermal diffusivity measured by the extension to the above method we can determine the heat capacity, the thermal conductivity and the thermal diffusivity at the same time. The recent development of ac calorimetry will be applied to the study of heat capacity spectroscopy in variety of phenomena including protein denaturation process.

1. はじめに

熱容量が時間あるいは周波数によって変化するという
ことはいくつかの系で知られている***。

非晶質状態にある系では低温で熱容量は絶対温度に比例するが、この現象は Anderson¹⁾ によって理論的に説明されている。結晶では低温の熱容量の振舞はフォノンの励起に依っているのに対し、非晶質状態では別の励起を考える必要があり、それを説明するモデルとして多トンネル状態モデルが提案されている¹⁾。このモデル

に立って考えると、低温ではこのような系に熱パルスを加えたときの温度応答の振舞から熱容量 C が時間 t に対して

$$C \sim \ln t \quad (1)$$

のように表わされ、石英ガラス、 $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ などにおいて(1)式で表わされることが明らかにされた^{2),3)}。

*** 熱容量に限らず誘電率、弾性率などの動的振舞を実験で明らかにしようとする場合、周波数ドメイン測定法とタイムドメイン測定法の二通りの方法がある。一般に線型応答の範囲で一方の測定法で得られる結果は他方の測定法で得られる結果と対応づけられる。したがって、熱容量の動的振舞を求めたいときいずれかの方法を用いればよい。また、理論的には熱容量の動的振舞を扱うとき時間あるいは周波数のいずれかの関数として表わすことができ、実験の場合と同様に一方の関数から他方の関数への変換を行うことができる。

* 名古屋大学工学部応用物理学教室：名古屋市千種区不老町 〒464-01

** 東京工業大学工業材料研究所：横浜市緑区長津田町4259 〒227

* Department of Applied Physics, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan

** Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

これはいわゆる単一緩和式ではなく、長い緩和時間の領域に分布をもつ緩和過程で表わされることを意味する。石英ガラスの場合、1 K以下の温度で50 μ m厚の試料に1 μ secの熱パルスを加えたときに(1)式で示すような温度応答が数 μ secから1msecで温度応答測定中は試料内の温度が一様に時間変化しているとみなしてよい。後でも述べるように石英ガラスが理想的な非晶質状態であるかどうかについては現在なお議論のあるところである。また、上に述べた熱容量の対数変化は多トンネル状態モデルによる説明の他の説明もあり、この問題も解決している訳ではない。より単純な系と考えられる立方晶系の結晶(KBr)_{1-x}(KCN)_xではCN⁻イオンの配向が低温で凍結している。この結晶で熱容量の時間変化の測定が熱パルスを用いて行われた³⁾。混晶の0.25 < x < 0.70で熱容量が低温で温度の一次に比例する成分をもち、時間に対しては(1)式に示すように対数変化する。非晶質状態は以上のような特徴的な振舞をするが、非晶質状態の熱伝導率が1 K以下の低温で物質に依らずほぼ同じ値をもち、また同じような温度依存性をもつことは興味あることである⁴⁾。

ガラス転移温度近傍において熱容量の振舞が温度走査速度に依ることが古くから知られている。その実験から過冷却液体状態での緩和時間がガラス転移温度に近づくにつれて長くなることが定性的に明らかにされている⁵⁾。

グリセロールのガラス転移における熱容量の周波数依存性の測定は、最近二つのグループによってacカロリメトリを用いて行われた。Christensen⁶⁾はその熱容量を2.4 mHzから35 mHzの周波数範囲で測定した。Birge⁷⁾は35 mHzから3.5 kHzの広い周波数範囲で熱容量と熱伝導率の積(thermal effusivityと呼ばれる)を測定し、それから熱容量の周波数依存性を詳細に検討した。また、単純なイオン系と考えられる(Ca(NO₃)₂)_{1-x}·(KNO₃)_xにおいてacカロリメトリで熱容量の周波数依存性の測定が4 mHzから250 mHzの範囲で試みられている⁸⁾。ここでは詳しく述べないが、このような動的振舞は他の測定手段——誘電分散実験、超音波測定など——を用いることによって研究することができる⁹⁾—¹¹⁾。熱容量スペクトロスコピーに依る研究は他の測定

手段に依る研究に比べより一般的な理解を与え、全ての内部自由度の寄与を明らかにするという点に特徴がある。また、スピングラスにおいても熱容量の周波数依存性について検討されているが^{12),13)}、ここでは扱わない。

生物物質の動的振舞において緩和時間の長い機構を伴う場合がある。八田ら¹⁴⁾は球状蛋白質リゾチームの熱転移温度近傍で熱容量を示差走査熱量計(0 Hzでの測定に相当する)と0.6 Hzのacカロリメーターによって測定し、二つの熱容量の間に明らかな周波数による差があることを示した。このような方向の研究として、最近The Johns Hopkins大学のE. Freireら¹⁵⁾は蛋白質の熱容量の周波数分散の測定を目差したacカロリメーターを試作している。かれらはこのカロリメーターを生体膜を構成する成分の一つであるリン脂質の相転移における熱容量の周波数依存性の測定に応用している¹⁶⁾。

リン脂質の相転移における熱容量の周波数依存性についてはいろいろの角度から研究されている*。八田ら¹⁷⁾、今泉ら¹⁸⁾はジラルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)の熱容量をそれぞれ0.6 Hz, 0.03 Hzのacカロリメトリによって測定している。これらの実験結果から計算されるいわゆるメイン転移点における転移エンタルピーは示差走査熱量計によって測定された転移エンタルピーに比べてはるかに小さく、熱容量に周波数による差があることを示している。他のリン脂質も同じ傾向を示す。最近のMayorgaら¹⁶⁾のジミリストイルホスファチジルコリン(DMPC)における多周波数acカロリメトリの実験では、メイン転移点での緩和時間は約80 msecであるといっている。これらのリン脂質ではメイン転移の低温側にプレ転移があり、この転移での緩和時間は長いといわれている。八田ら¹⁷⁾の0.6 Hz acカロリメトリによるプレ転移での熱容量異常はほとんど消失している。また、プレ転移での熱容量を示差走査熱量計で測定すると、温度走査速度により転移点が大きく変わる^{19),20)}。これらの実験結果の解析より長い緩和時間の存在が指摘されている。児玉ら²¹⁾は断熱熱量計でDPPCの熱容量測定を行っているが、プレ転移点では平衡に達するのに16時間、メイン転移点では8時間要すると報告している。これには非線形現象が関与しているので、前の結果と単純に比べることはできないが、緩和過程がゆっくりとしているという点で何らかの関係があるかもしれない。

このように熱容量スペクトロスコピーの研究は近年ますます盛んになっている。これらの研究でBirgeら⁷⁾が広い周波数領域での熱容量測定を可能にしたことは画期的なことである。ここではこの研究を中心に紹介するとともにその周辺のことについて考える。

* リン脂質膜はリン脂質分子の炭化水素鎖部が膜の内側にむくように形成された分子二層膜で、膜の両面にはリン脂質分子の親水性頭部がならんでいる。高温側からメイン転移点、プレ転移点、サブ転移点の相転移点があり、温度が低くなるとともに炭化水素鎖部が秩序化する。

2. 熱容量の周波数依存性

熱容量 C_p は考えている系（ここでは圧力 p が一定に保たれているとする）に無限小の ΔQ の熱量を準静的にある過程を通して与えるとき、系の温度が無限小の ΔT だけ上がったとすると、このような場合には結局微分表現を用いることができ、

$$C_p = dQ/dT \tag{2}$$

と定義される。しかし、通常の測定法では ΔQ , ΔT は有限の大きさをもつ量であり、しかも多かれ少なかれ非平衡過程で熱容量測定を行っていることになる。したがって、このようにして測定される熱容量は厳密な意味で必ずしも(2)式で定義されるような平衡状態における熱容量を与えるわけではない。これから先は系の温度が一樣でありながら時間変化するのに十分なほどに熱伝導が大きいとして、上の考えをさらに一般化する。熱容量の一般的な定義はある角周波数成分 ω に対して、

$$C_p(\omega) = \Delta Q(\omega)/\Delta T(\omega) \tag{3}$$

で与えられる。角周波数が零で、 ΔQ , ΔT が無限小の極限で(3)式は(2)式になる。このような考え方をすることは実験の側からすると特別な考え方ではない。実験である物質に熱を加えるということはある周波数スペクトラムをもったエネルギーが物質中に放射されるということであり、吸収されたエネルギーがある時間要して物質中のエネルギー準位に再分布し平衡に達するという経緯をたどるからである。

いま考えている系が時刻 $t < 0$ ではある一定温度であり、時刻 $t > 0$ でステップ状に ΔT だけ温度が上昇するような仮想的な場合を考える。このとき外からこの系へ供給される熱量 $\Delta Q(t)$ は

$$\Delta Q(t) = \{ C_{p\infty} + (C_{p0} - C_{p\infty}) [1 - \Phi(t)] \} \Delta T \tag{4}$$

と表わされる^{7)*}。ここで $\Phi(t)$ は緩和関数であり、 C_{p0} と $C_{p\infty}$ はそれぞれ $t = \infty$ (すなわち $\omega = 0$) と $t = 0$ (すなわち $\omega = \infty$) での熱容量である。熱の供給過程において、系が緩和時間 λ の単一緩和機構をもっているとしたら、 $\Phi(t)$ は $\exp(-t/\tau)$ で与えられる。一般的には $\Phi(t)$ は $\Phi(0) = 1$, $\Phi(\infty) = 0$ となるような緩和関数である。(4)式を別の角度からみて、 ΔT , ΔQ が角周波数 ω で振動している場合に $C(\omega)$ に対する一般式を導

* (4)式は緩和関数 $\Phi(t)$ の定義式であって、 $\Phi(t)$ の形は外からの力に依らないがこの場合の動的熱容量の関数形は外からの力に依る。

くと

$$C_p(\omega) = C_{p\infty} + (C_{p0} - C_{p\infty}) \int_0^\infty [-\dot{\Phi}(t)] \times e^{i\omega t} dt \tag{5}$$

となる⁷⁾。すなわち、 $C_p(\omega)$ は応答関数 $[-\dot{\Phi}(t)]$ で与えられる。 $C_p(\omega)$ は実部 $C_p'(\omega)$, 虚部 $C_p''(\omega)$ より成り、

$$C_p(\omega) = C_p'(\omega) + i C_p''(\omega) \tag{6}$$

で与えられる。 $C_p'(\omega)$ と $C_p''(\omega)$ は互いに独立な量ではなく、クラマース・クローニツヒの関係式で結ばれている。

系内には上の緩和機構をもたらすエネルギー密度 E の揺ぎが存在し、それに関与している熱容量の部分は

$$C_p(t) - C_{p\infty} = \frac{1}{k_B T^2} \langle [E(t) - \langle E \rangle] \times [E(0) - \langle E \rangle] \rangle \tag{7}$$

と表わされる。ここで $\langle \rangle$ は期待値を示す。揺動散逸定理は(3)式で与えられるような線形応答関係と外からの力なしに起こる動的揺ぎの間の対応関係を示す。したがって、いま考えている揺ぎに関与した熱容量の式

$$C_p(t) - C_{p\infty} = (C_{p0} - C_{p\infty}) \Phi(t) \tag{8}$$

は(7)式と等価な式である。(7)式と(8)式から $\Phi(t)$ の一般式は求まり、それを(5)式に代入することによって $C_p(\omega)$ が求まる。逆に実験の側からすると、 $C_p(\omega)$ を測定することによって応答関数または緩和関数について知ることが重要な課題となる。

3. ac カロリメトリによる動的熱容量の測定

従来の ac カロリメトリによる熱容量測定においては測定可能な周波数領域がそれほど広くなく、周波数の上限が比較的低い。一般に試料に熱を加えたとき、その熱が試料から外へ散逸していくのに要する時間（外部緩和時間）を τ_e とし、試料内部の温度が一樣になるのに要する時間（内部緩和時間）を τ_i とすると、

$$1/\tau_e < \omega < 1/\tau_i \tag{9}$$

を満たすような周波数領域で熱容量の直接測定が可能となる¹⁴⁾。外部緩和時間 τ_e は、試料の断熱条件と関係していて、試料と外側にある熱浴の間の熱抵抗と試料の熱容量の積に比例する。一方、内部緩和時間は、試料内の熱拡散率と試料の大きさに依っていて、板状試料の場合を例にとれば片方の面に熱が加えられたとすると熱拡散率に比例した試料の厚さの二乗に逆比例する。(9)式の条件の下に単位体積当たりの熱容量 $c(\omega)$ は

$$c(\omega) = \frac{Q}{\omega | T |} \tag{10}$$

で与えられる。ここに Q は単位体積の物体に単位時間当たり加えられる熱流、 $|T|$ は交流温度振幅である。

従来の ac カロリメトリによる熱容量測定 of the 考えに従って、条件(9)式のもとにいままでいくつかの $c(\omega)$ の測定が行われている^{6), 8), 14), 17)}。緩和時間 τ_e が長く、 τ_i が短いほど、測定周波数領域を広くとることができるが、これには限界がある。すなわち、試料が大きければ τ_e を大きくすることができるが τ_i も大きくなる。反対に、試料が小さければ τ_i を小さくすることができるが τ_e も小さくなる。Birge と Nagel²²⁾ は試料の表面における交流温度を測定するという方法を用いることによって、この問題を克服することに成功した。

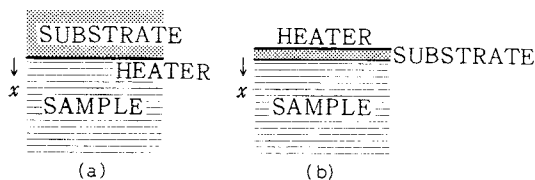


Fig. 1 Schematic view of thermal-effusivity-and-thermal-diffusivity measurement systems. (a) Heater is deposited on the lower surface of a bulk substrate and (b) on the upper surface of a plate substrate with the thickness of w . In the both cases, the heater generates ac heat flux. The ac-temperature measurement at the heater gives the thermal effusivity of a sample and in the sample gives the thermal diffusivity.

Birge と Nagel の熱系を説明するために Fig. 1 (a) に示す支持部 (substrate), ヒーター, 試料から成る系を考える。ヒーターは温度波の波長に比べて十分に薄い。また、ヒーター面の辺の長さは温度波の波長に比べて十分に大きく、面の平坦度は波長よりずっと良いとする。このような熱系は x 方向を軸として無限に薄い交流熱源をもつ一次元系とみなすことができる。試料の熱伝導率を $\kappa(\omega)$, 試料中の温度波の減衰定数 $k(\omega)$ とし、支持部の熱伝導率を κ_s , 温度波の減衰定数 $k_s(\omega)$ とし、ヒーターで $Q \exp(i\omega t)$ の熱流が発生するとすれば、試料内の x 点で測定される交流温度は

$$T = \frac{Q e^{i(\omega t - kx)}}{\sqrt{2}(\kappa k + \kappa_s k_s)} e^{-kx + i(\pi/4)} \quad (11)$$

で与えられる。ここに試料内での温度波の減衰定数 k は

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2D(\omega)}} = \sqrt{\frac{\omega c(\omega)}{\kappa(\omega)}} \quad (12)$$

である。ここで $D(\omega)$ は試料の熱拡散率である。支持部内での減衰定数も同様に表わされるが、その熱物性値は角周波数に依らないとする。 $x = 0$ すなわちヒーター上の交流温度 T は

$$T = \frac{Q e^{i\omega t}}{\sqrt{\omega c(\omega) \kappa(\omega)} + \sqrt{\omega c_s \kappa_s}} e^{i(\pi/4)} \quad (13)$$

となる²²⁾。ヒーターが発生するジュール熱は既知であるから、試料がない場合の $|T|$ の測定から支持部の $c_s \kappa_s$ (thermal effusivity) が求まる。これを用いて、試料がある場合のその $c(\omega) \kappa(\omega)$ が測定より求まる。このような ac カロリメトリによる熱物性値測定の試みはいままでに全くないわけではない。八田ら²³⁾ は(11)式を用いて熱拡散率測定を試みた。しかし、(11)式の係数の形が複雑であったためにそれは着目されなかった。Birge と Nagel の着眼のすばらしい点は、ガラス転移温度近傍で $\kappa(\omega = 0)$ はほとんど温度には依らないとして(またそれと関連して周波数にも依らないと考えて)実験をすすめ、 $c(\omega) \kappa(\omega)$ の測定結果から $c(\omega)$ に関する情報をひきだしたことである。

グリセロールのガラス転移において $c(\omega) \kappa(\omega)$ の測定が 0.01 Hz - 5 kHz の周波数領域で行われた²²⁾。一般に $c(\omega) \kappa(\omega)$ は複素数となるから

$$\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)} = \text{Re}[\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)}] + i \text{Im}[\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)}] \quad (14)$$

となる。したがって、(13)式は

$$T = \frac{(Q/\sqrt{\omega}) e^{i\omega t}}{[\{\text{Re}[\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)}] + \sqrt{c_s \kappa_s}\}^2 + \{\text{Im}[\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)}]\}^2]^{1/2}} \times e^{i[(\pi/4) - \varphi]} \quad (15)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\text{Im}[\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)}]}{\text{Re}[\sqrt{c(\omega) \kappa(\omega)}] + \sqrt{c_s \kappa_s}} \quad (16)$$

と書き替えられる。Birge - Nagel は(15)式の交流温度振幅と(16)式の位相を測定することによって $c(\omega) \kappa(\omega)$ を決めた。

グリセロールのガラス転移における測定の場合、支持部としてガラス板が用いられ、ヒーターとしてその上にニッケルが約 1000 Å の厚さに蒸着されている。(15),

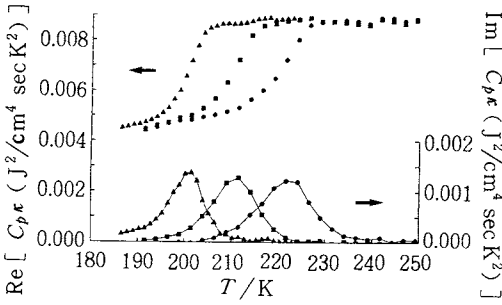


Fig. 2 The real and imaginary parts of the thermal effusivity for glycerol as a function of temperature. The measurement frequencies are 0.62 Hz (▲), 34 Hz (■), and 1100 Hz (●)⁷.

(16)式の $|T|$ および φ の測定はヒーターに交流電流を流し、交流熱を発生し、それによるヒーター上の交流温度をヒーターの抵抗の交流振動として測定することによって行われる。ヒーターに角周波数 $\omega/2$ の電流を流がすと、ヒーターには ω の交流成分と直流成分のジュール熱を発生する。その交流成分が(13)式の $Q \exp(i\omega t)$ である。それによってヒーター上に(13)式で与えられる交流温度が現われる。この交流温度に従ってヒーターの抵抗変化が起こるが、その $3\omega/2$ 成分をロックイン増幅器を用いて測定することによって、 $|T|$ および φ を求めている。

このようにして Birge ら⁷ が測定し、解析したグリセロールに対する $c(\omega)\kappa(\omega)$ と T の関係を Fig. 2 に、プロピレン・グリコールに対する結果を Fig. 3 に示す。グリセロールでは、測定周波数が 1100 Hz, 34 Hz, 0.64 Hz と低くなるに従って $\text{Re}(c\kappa)$ の異常温度は低くなる。それに対応して $\text{Im}(c\kappa)$ のピーク温度も低くなる。また、プロピレン・グリコールでも、測定周波数が 1900 Hz, 110 Hz, 4 Hz, 0.11 Hz と低くなるに従って同様の傾向を示す。Dixon と Nagel²⁴ は (o-ターフェニル)_{1-x}(o-フェニルフェノール)_x の混合系で同様な実験を 0.02 Hz - 5 kHz の周波数領域で行い同様な結果を得ており、これらの傾向はガラス転移の熱容量についての共通の振舞であることを示している。これらの $\text{Re}[c\kappa]$ と温度の関係は一見示差走査熱量計による結果と似ているが、前者は各測定周波数における定常状態での熱容量を示しているという点で本質的に異なるものである。したがって、Fig. 2 や 3 の測定結果は昇温時あるいは降温時いずれの結果も同じ値となる。

ところで、これらの実験の最終目標の一つは $c(\omega)$ と $\kappa(\omega)$ を独立に決めるということである。 $\kappa(\omega)$ は温度、周波数に著しく依ることはないというアプリオリな認識

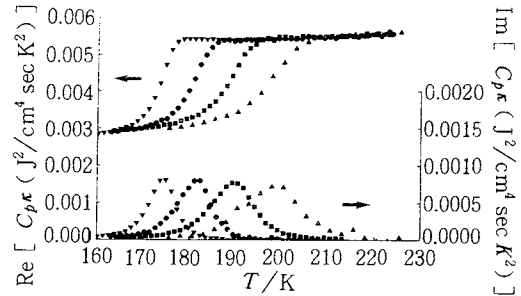


Fig. 3 The real and imaginary parts of the thermal effusivity for propylene glycol as a function of temperature. The measurement frequencies are 0.11 Hz (▼), 4 Hz (●), 110 Hz (■), and 1900 Hz (▲)⁷.

があるが²⁵これは実験によって確かめなければならない。そのために Birge⁷ は交流細線法の実験を試みたが成功するまでにいたらなかった。Dixon と Nagel²⁴ は Fig. 1 (a) においてヒーターの厚さを変えて (o-ターフェニル)_{1-x}(o-フェニルフェノール)_x の系で 0.35 Hz と 1.12 Hz で ac カロリメトリ測定を行って、熱拡散率を求めた。ヒーターが厚いときには(13)式では表わすことはできない。それに対する式(文献24中には式は示されていない)から熱拡散率を求めるというものである。その結果から熱容量の実部は二つの周波数に対して熱容量の周波数分散を反映して相異なるのに対し、熱伝導率は温度に対してほぼ平坦で周波数にも依らないことを実験で明らかにした。

熱容量スペクトロスコピーの実験研究において、広い周波数領域における thermal effusivity $c(\omega)\kappa(\omega)$ の測定が可能になったことは画期的なことである。次の問題は $c(\omega)$ と $\kappa(\omega)$ を分けるということであるが、上に示したようにいくつかの測定が試みられてはいるがまだ完璧な方法はないというのが現状であろう。最近、八田ら²⁶ は液状物質の熱拡散率 $D(\omega)$ の測定法を開発した。これを用いることによって $\kappa(\omega)/c(\omega)$ が求まり、これと $c(\omega)\kappa(\omega)$ を組合せることにより $c(\omega)$, $\kappa(\omega)$ を独立に決められる。試みた方法の試料部分の模式図を Fig. 1 (b) に示す。薄い支持板の上に金属膜を蒸着し、それをヒーターとする。測定中の対流の影響をとり除くためにヒーター付支持板を液状試料の上側に置く。この場合の試料中の交流温度は

$$T = \frac{Q \exp(i\omega t)/(1+i)}{\kappa k \cosh[(1+i)k_s w] + \kappa_s k_s \sinh[(1+i)k_s w]} \times \exp[-(1+i)kx] \quad (17)$$

で与えられる。ここで用いた記号は(11)式で用いたものと同じで、 w は支持板の厚さを示す。以前に八田ら²⁷⁾は薄膜材料の熱拡散率測定において交流熱源と交流温度測定部の距離を変えて温度波の減衰定数を求めることを行い、その減衰定数から熱拡散率を決めた。ここに示す方法はこれを液状試料の場合へ拡張したものである。(17)式は液状試料中の座標 x における交流温度で表わすが、交流温度振幅 $|T|$ と x の関係は簡単な式

$$|T| \sim \exp(-kx) \quad (18)$$

で表わされる。したがって、 $|T|$ の減衰定数 k は x を変えて $|T|$ を測定することによって求まり、(12)式により熱拡散率 D が決まる。この方法を用いて 22°C において水について測定した結果、よい精度で熱拡散率を決めることができた²⁶⁾。(17)式によれば、 Q 、 κ_s 、 k_s および w が既知のとき $x=0$ における交流温度振幅の測定より κk が求まる。しかし、 $c(\omega)$ を決めるという目的のためには、試料部分を Fig. 1(a) のようにとる方法を用いた方が解析式は(11)式であるので簡単である。すなわち、ここに示した熱拡散率測定法と Birge らの thermal effusivity 測定法を組合せることによって、 $c(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ および $D(\omega)$ を決めることが可能になる。

4. ガラス転移

われわれははじめに非晶質状態およびガラス転移を起こす系における過冷却状態の熱容量の動的振舞を取り挙げた。ところでガラス転移と上で議論したような非晶質状態の出現は無関係ではない。過冷却状態におけるずれ粘性率を strong liquid と fragile liquid の二つに分けて考えることがある²⁸⁾。strong liquid の場合にはずれ粘性率 η の $T > T_g$ (ガラス転移温度) における温度依存性はほぼ Arrhenius の式

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(A/T) \quad (19)$$

で表わされるとともに、 T_g において熱容量はほとんど異常を示さない。このような物質の例としては前に挙げた石英ガラスがある⁴⁾。Fragile liquid の場合にはずれ粘性率の $T > T_g$ における振舞は Vogel-Fulcher の式

$$\eta(T) = \eta_0 \exp[A/(T - T_0)] \quad (20)$$

で表わされる。ここで T_0 はいわゆる理想的ガラス転移温度である。この場合、熱容量は T_g で大きな変化を示し、 T_g 以下の非晶質状態の熱容量は結晶の熱容量とほとんど同じ値をもつ。このような物質の例としてはグリセロールがある⁴⁾。これから先は Fragile liquid の場合を扱うが、1986年までのガラス一般に関する研究の状

況について知りたい場合には文献29(菅宏先生の解説論文はじめ多くの論文がある)が役立つ。まだ多くの問題が未解決であることがわかる。また、Strong liquidに分類される物質が非晶質状態へ転移したとき、例えば石英ガラスのような場合、理想的な非晶質状態が出現するかどうかについては議論のあるところである。以下に紹介するように Fragile liquid のガラス転移についても本質的な点に対して多くの議論がある。

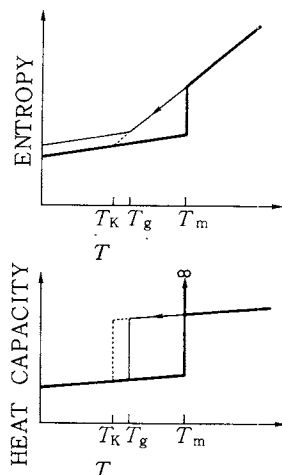


Fig. 4 Schematic plots of entropy vs temperature and heat-capacity vs temperature at glass transition. In heating, first order crystalline-to-liquid phase transition takes place at T_m as drawn by thick line. T_g is the glass transition temperature and thin line with arrow indicates supercooled liquid state. T_k is the Kauzmann temperature.

ガラス転移の研究についてさかのぼってみると、研究をすすめる上で Kauzmann paradox³⁰⁾は歴史的に重要な役割を果たしている。Fragile liquid のガラス転移における熱容量の振舞の模式図を Fig. 4 に示す。図中 T_m は融点、 T_g はガラス転移温度、 T_k は Kauzmann 温度を表わす。 T_m 以下で細線で示す熱容量は過冷却状態の熱容量を示し、 T_g 以下での非晶質状態での熱容量は結晶の値に近いので図中には一致しているように描かれている⁴⁾。この熱容量の振舞からエントロピーの温度依存性が導かれるが、その模式図も Fig. 4 に示す。エントロピーは高温側から温度が下がるにつれて減少するが、低温側のエントロピー曲線の勾配の方が高温側の勾配より小さいために、低温側の曲線と交互する。この温度が Kauzmann 温度である。ガラス転移において低温のど

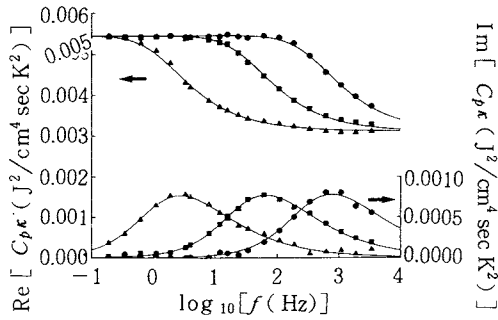


Fig. 5 The real and imaginary parts of the thermal effusivity for propylene glycol as a function of frequency. Temperature are 180.5 K (▲), 188.0 K (■), and 195.5 K (●). The solid lines are fits to the data with a William-Watts function with $\beta = 0.61^{7)}$.

これまで過冷却状態の出現が可能かということが一つの課題である。いつまでも過冷却状態が続くと、過冷却状態のエントロピーは T_K より低温側では結晶のエントロピーより低くなるということが起る。これが Kauzmann paradox である。

グリセロールはガラス転移について研究しようとするときの一つの理想的な物質といわれている (例えば、文献29のパネル討論を参照)。したがって、この物質についての Birge ら^{7), 31)}の徹底的な研究は着目するに値する。Birge ら³¹⁾は Fig.2 に示したグリセロールについての ac カロリメトリの実験結果から thermal effusivity $c\kappa$ の実部および虚部と周波数 f の関係を導いた。また、プロピレン・グリコールについても Fig.3の結果から同様な関係を導いた⁷⁾。それから左から順に温度 180.5, 188.0 および 195.5 K に対して図示したのが Fig. 5 である。実際にはこれらの実験では約 1 時間ほど一定温度に保ち、その間に周波数を変えた。Fig.5 に示した $c\kappa$ は緩和過程に特徴的な振舞をしている。低周波数極限では $\text{Re}(c\kappa)$ は $(c\kappa)_0$ になるが、 $(c\kappa)_0$ は液体状態での全ての自由度の寄与を含んでいる。また、高周波数極限では $(c\kappa)_\infty$ になるが、これは非晶質状態で残っている速いモードの寄与を反映する。過冷却状態で現われる遅いモードは分子の再配列に関連しているが、非晶質状態では完全に凍結する。周波数が高くなると遅いモードは応答しなくなるので、 $(c\kappa)_\infty$ はガラス転移はさんで前後の温度ではば一定になると考えてよい。このようなことは二原子分子気体の並進、回転、振動の各自由度の熱容量への寄与とそれぞれの自由度に関連している周波数領域の関係と似ている。

グリセロールとプロピレン・グリコールの熱容量の周波数依存性は二つの緩和関数の場合について解析されている⁷⁾。一つは Williams-Watts の緩和関数

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (21)$$

を用いて、(21)式を(5)式で C_p を $c\kappa$ と読み替えた式に代入して得られる $c\kappa$ と周波数の関係にあてはめ、緩和時間 τ とその分布をパラメーター β を決める。もう一方は(5)式の積分を実行した結果 $\Phi(\omega)$ が Davidson-Cole の式

$$\Phi(\omega) = (1 - i\omega\tau)^{-B} \quad (22)$$

で与えられる場合で、(22)式を用いて(5)式を表わし前と同様に $c\kappa$ について解析し、緩和時間 τ とその分布を表わすパラメーター B を決める。Fig.5 中の実線で描かれている曲線は Williams-Watts の緩和関数において $\beta = 0.61$ として得られたものである。結局、Williams-Watts の緩和関数を用いたとき $\beta = 0.61 \pm 0.04$ で良く表わされ、また Davidson-Cole の式を用いても $B = 0.44 \pm 0.04$ で良く表わされることがわかった⁷⁾。Davidson-Cole の式は $c\kappa$ の実部と虚部がいわゆるレムニスケート則で表わされる場合で、緩和機構の内容についてはそれ以上立ち入ることはできない。一方、Williams-Watts の緩和関数の場合、 $\beta = 1/2$ ならば緩和は拡散型の活性化エネルギーに依り、 $\beta = 1/3$ ならば緩和は三次元空間におけるパーコレーション過程に依るといように緩和機構を検討することができるが、 $\beta = 0.6$ に対応する機構については現在のところ適当な提案はない。むしろ、Davidson-Cole の式で表わされるのか、または Williams-Watts の緩和関数を用いて表わされるのか、あるいは他の緩和関数を用いて表わされるのかについては今後の問題であり、これはガラス転移機構をどのように理解するかという問題と直接に関係した問題である。

緩和周波数の温度依存性を調べるために、 $\text{Im}(c\kappa)$ と周波数の関係を示す図において $\text{Im}(c\kappa)$ が最大になる周波数すなわちピーク周波数 f_{peak} を各温度毎にとり、それを図にしたのが Fig.6 である⁷⁾。グリセロールについては四角の黒点で、プロピレン・グリコールについては三角の黒点で示されている。Fig.6 の f_{peak} と $1/T$ の関係は二つの場合について解析された⁷⁾。一つは(20)式で示した Vogel-Fulcher の式で表わされる場合で緩和周波数は

$$f = f_0^{\text{VF}} \exp[-A/(T - T_0^{\text{VF}})] \quad (23)$$

で与えられる。もう一つはスケーリング則で表わされる

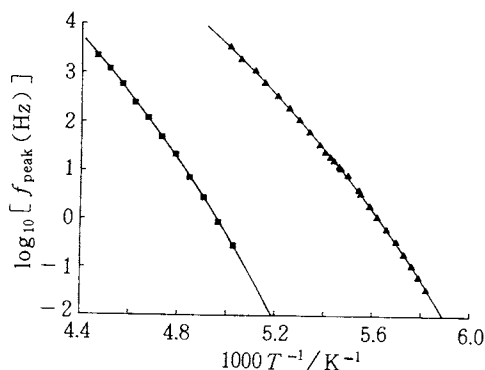


Fig. 6 The peak frequency, on a log scale, vs inverse temperature for glycerol (■) and for propylene glycol (▲). The solid line in both cases is two indistinguishable fits to the data with a Vogel-Fulcher law and with a scaling law⁷⁾.

Table 1 Parameters for the Vogel-Fulcher expression of eq. (23) and for the scaling-law expression of eq. (24) fitting to the data of glycerol, together with the Kauzmann temperature⁷⁾.

Vogel-Fulcher fit		Scaling-law fit		Kauzmann temperature
T_0^{VF}/K	A/K	T_0^{SL}/K	α	T_K/K
128 ± 5	2500 ± 300	169 ± 1	15.0 ± 0.6	135 ± 3

場合で緩和周波数は

$$f = f_0^{SL} \left[\frac{(T - T_0^{SL})}{T_0^{SL}} \right]^\alpha \quad (24)$$

で与えられ、 α は臨界指数に相当する指数である。二つの物質において(23)、(24)式のいずれを用いても実験結果を同じように良く説明でき、どちらの方が一致の度合いが良いとはいえない。グリセロールの場合の(23)、(24)の各式のパラメーターをまとめたものがTable 1である。表から T_0^{VF} が T_K に近い値をもつものに対し、 T_0^{SL} は T_K より少し高い温度であることがわかる。また、指数 α の値は通常の臨界指数の場合と比べ大きい。これからすると、Vogel-Fulcherの式に依る方が最もらしいのかもしれない。AdamとGibbs³²⁾の理論による過剰エントロピーと緩和時間の関係もこのことを支持している。しかし、緩和時間の温度依存性についてもまだ多くの議論があり、ある温度で緩和時間が発散し相転移が起こるという考え方からすると(24)式のスケージング則に従って解析するのが自然であるし、一方においてガラス転移はいわゆる相転移とみなすことができるのかと

いう疑問もだされている³³⁾。また、相転移を起こそうとするが臨界点に達する前にある種の状態変化を起こしてしまうという考え方もある²⁸⁾。

このようにガラス転移はいろいろの側面をもっているがこれらを統一的に理解するということが課題であろう。

5. おわりに

物質の熱容量が時間あるいは周波数に依ることは低温の非晶質状態、ガラス転移などで知られているが、ここでは主として最近開発されたacカロリメトリに依るBirgerらの広い周波数領域での熱容量測定法とそれによるガラス転移の研究に話題をしばって紹介した。いままでは動的熱容量測定の周波数領域が限られていたために測定対象に制約があったが、これによって今後はさらに多くの研究へと広がっていくことが期待される。

例えば、蛋白質の多状態熱転移の場合³⁴⁾、それぞれの状態間転移における熱異常の寄与を実験によって区別することができれば、さらに新しい情報がひきだせるだろう。はじめにご紹介したように八田ら¹⁴⁾はリゾチームの熱転移において0.6 Hzのacカロリメトリと示差走査熱量計(0 Hzに対応)による結果を比べると、Fig. 7に示すように両者に差がある。この二つの周波数の間の周波数で測定を行うことによって、この熱転移の機構を探ることができれば、それは意味あることであろう。

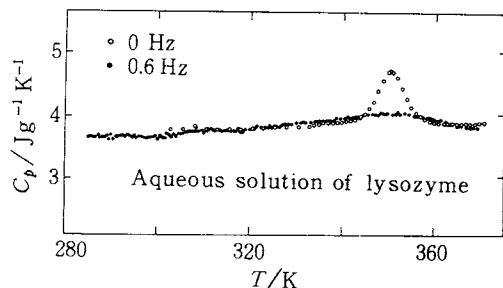


Fig. 7 Heat capacity plots of the aqueous suspension of globular protein lysozyme measured by 0.6 Hz ac calorimeter and by differential scanning calorimeter which seems to give heat capacity almost at 0 Hz¹⁴⁾.

また、熱容量スペクトロスコピーと他の実験——誘電分散、超音波分散などの実験——の関連を明らかにすることは、より高い周波数領域での熱容量の周波数依存性を調べようとするときに必要となる。それらの実験の中でも超音波分散との関係は強いようである。例えば、気体および液体の場合、超音波であるモードを励起したと

きのエネルギーの励起移行を反映する超音波分散を理解するために熱容量という概念が用いられる³⁵⁾。一方、臨界点近傍における超音波分散の研究においても動的熱容量の概念は有用である³⁶⁾。この場合、超音波速度、吸収は熱容量スペクトロスコピーの場合の(7)式と同様にエネルギー密度の時間相関によって表わされる³⁷⁾。熱容量スペクトロスコピーとこれらの実験によって得られる量の整合性については今後さらに検討しなければならないだろう。

最後に、AT&T Bell Laboratories, Murray Hill の Dr. N. O. Birge には図の転載を快諾して下さったことに感謝します。また、本文で用いた図の転載を許可された The American Physical Society (*Phys. Res. B* から Figs. 2, 3, 5 と 6), 応用物理学欧文誌刊行会 (*Jpn. J. Appl. Phys.* から Fig. 7) に謝意を表わします。また、本稿執筆中、筆者の一人(八田)は C. N. R. S., Grenoble の Dr. J. Souletie とガラス転移、非晶質状態について議論することによってそれらにおける問題の背景を理解する上で役立った。ここに感謝します。

文 献

- 1) P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- 2) M. Meissner, K. Spitzmann, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 256 (1981).
- 3) J.J. De Yoreo, W. Knaak, M. Meissner, R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **34**, 8828 (1986).
- 4) R.O. Pohl, *Phase Transition* **5**, 239 (1985).
- 5) A.G. Oblad, R.F. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2495 (1937).
- 6) T. Christensen, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **46**, C8-635 (1985).
- 7) N.O. Birge, *Phys. Rev. B* **34**, 1631 (1986).
- 8) C.W. Garland, Y.H. Jeong, 私信.
- 9) G.P. Johari, *Phase Transition* **5**, 277 (1985).
- 10) L. Wu, R.N. Ernst, Y.H. Jeong, S.R. Nagel, *Phys. Rev. B* **37**, 10444 (1988).
- 11) C.A. Angell, L.M. Torell, *J. Chem. Phys.* **78**, 937 (1983).
- 12) I. Morgenstein, *Phys. Rev. B* **29**, 4182 (1984).
- 13) M. Cieplak, G. Szamel, *Phys. Rev. B* **37**, 1790 (1988).
- 14) I. Hatta, A.J. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 15) E. Freire, 私信.
- 16) O.L. Mayorga, J.L. Lacomba, E. Freire, *Biophys. J.* **53**, 125a (1988).
- 17) I. Hatta, K. Suzuki, S. Imaizumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2790 (1983).
- 18) S. Imaizumi, C.W. Garland, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3887 (1987).
- 19) K.C. Cho, C.L. Choy, K. Young, *Biochim. Biophys. Acta* **663**, 14 (1981).
- 20) O.L. Mayorga, E. Freire, *Biophys. Chem.* **87**, 87 (1987).
- 21) M. Kodama, H. Hashigami, S. Seki, *Biochim. Biophys. Acta* **814**, 300 (1985).
- 22) N.O. Birge, S.R. Nagel, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1464 (1987).
- 23) 八田一郎, “熱・温度測定と熱分析 1973”, 熱測定研究会編, 科学技術社 (1973) p. 74.
- 24) P.K. Dixon, S.R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 341 (1988).
- 25) 例えば, N.O. Birge, Y.H. Jeong, S.R. Nagel, *Ann. New York Acad. Sci.* **484**, 101 (1986) 中の P.W. Anderson の質問とそれに対する S.R. Nagel の返答を参照.
- 26) I. Hatta, K. Sakakibara, J. Suzuki, H. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 2156 (1988).
- 27) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1643 (1985).
- 28) 例えば, J.P. Sethna, *Europhys. Lett.* **6**, 529 (1988) を参照.
- 29) C.A. Angell, M. Goldstein, “Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Gasses” *Ann. New York Acad. Sci. Vol. 484*, New York, (1986).
- 30) W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- 31) N.O. Birge, S.R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2674 (1985).
- 32) G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 33) S.P. Das, G.F. Mazenko, S. Ramaswamy, J.J. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 118 (1985).
- 34) 城所俊一, 熱測定 **14**, 143 (1987).
- 35) K.F. Herzfeld, T.A. Litovitz, “Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves”, Academic Press, New York and London (1959) p. 49.
- 36) R.A. Ferrell, J.K. Bhattacharjee, *Phys. Lett.* **86A**, 109 (1981).
- 37) L. Mistura, Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Course LI, “Critical Phenomena”, (ed. M.S. Green) Academic Press, New York and London (1971) p. 563.