

n -アルカンの相転移温度近傍における熱拡散率の変化

辻 隆行, 橋本寿正

(平成4年5月18日受理)

Thermal Diffusivity of n -Alkanes Near the Transition Temperatures

Takayuki Tsuji and Toshimasa Hashimoto

(Received May 18, 1992)

A simple non-steady state method using a temperature wave method has been developed for measuring the thermal diffusivity of organic material including solid and liquid state. This method is based on the acJoule heating at the front surface of flat film shaped sample and the observation of the temperature oscillation at the rear surface. A sputtered gold layer on both surfaces was used as the heater and sensor. When the temperature wave diffuses to the rear surface, it takes a short time for the heat flow. Then a phase shift is produced between the heater and the sensor. This phase shift depends on the thermal diffusivity and the thickness of the sample plate. We described the thermal diffusivity for some normal alkanes as a function of temperature including the rotational phase transition temperature and melting point. It is found from the measurements for alkanes that the thermal diffusivity was rapid fall-off at the first order transition points and the odd-even effect of carbon number in molecular chain was recognized in the temperature dependence.

1. 緒 言

熱拡散率または熱伝導率の測定技術は多種多様で、試料の種類や測定温度範囲などによって適宜選択されている。著者らは、フィルム試料の一方の面に交流を通电して温度波を発生させ、裏面へ到着するときの位相遅れから熱拡散率を求める方法(交流電加熱法)を提案してきた¹⁾。この方法は、サンプル量が1~100mgと少量であること、試料内の温度勾配が小さいこと、測定温度範囲を広くとれることなどの特徴を有し、高分子の融解過程などでの測定が容

易である。

n -アルカンは、単純な構造から、液晶、脂質膜、ポリエチレンなどのモデル化合物として注目される物質である。特に、炭素数が奇数のものでは9~43、偶数のものでは22~42といった炭素数範囲の n -アルカンは、融解温度のすぐ低温域に回転相と呼ばれる結晶相が出現することが古くから知られ²⁾⁴⁾、DSC、DTAといった熱分析⁵⁾⁷⁾や、X線回折による構造解析^{8)~11)13)}、IR、ラマンといった分光学的方法¹²⁾¹⁴⁾、中性子散乱¹⁵⁾¹⁶⁾、あるいは計算機シミュレーション¹⁷⁾¹⁸⁾などにより、相転移挙動ならびに構造に関して詳細な研究がなされている。

本研究では、炭素数が21から26のいくつかの n -アルカンについて、回転相転移温度以下の低温相から、回転相、液相にいたる温度範囲で熱拡散率を測定し、本測定法の有用性について検討した。また、相転移挙動や結晶構造と熱拡散率の相関について検討を行った。

東京工業大学工学部有機材料工学科：〒152 東京都目黒区大岡山12-12-1

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguroku, Tokyo, 152, Japan

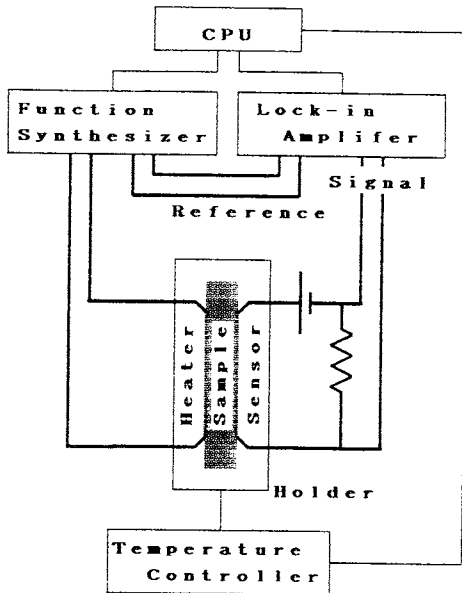


Fig.1 Block diagram of the thermal diffusivity measurement system.

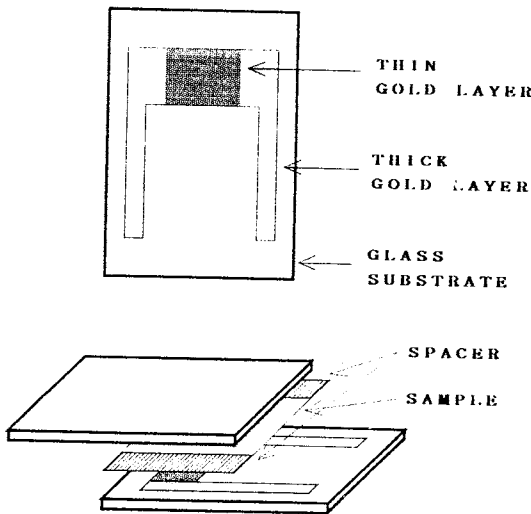


Fig.2 Schematic view of the sample cell.

2. 実験

2.1 試料

本実験で用いた試料は、東京化成社製の*n*-アルカンである。測定に先立って、各試料を*n*-ヘプタンおよびアセ

トンで溶解・再結晶化して精製した。純度は、ガスクロマトグラフによって確認したが、炭素数が24以下のものでは99.6%以上、25以上のものでは、99.0%以上であった。

2.2 熱拡散率測定装置と測定手順

熱拡散率測定装置は、本研究室で開発したもので、装置構成の概観をFig.1に示す。主として、試料部、熱源(エヌエフ回路設計ブロック社製ファンクションシンセサイザー1920A)、増幅部(エヌエフ回路設計ブロック社製ロックインアンプ5610B)より成り立っている。試料温度及びデータの取り込みはパーソナルコンピュータで制御されている。

Fig.2に、本測定に用いた試料部の概略を示す。スペーサーで約50 μ mの間隔に保ち固定した2枚のガラス板(顕微鏡用のスライドガラス、厚さ約0.9mm)の間に、試料を加熱溶融して流し込み、エポキシ樹脂で封入して作製した。さらに、試料の結晶化条件を同一とするために、試料部全体を加熱して試料を再度溶融し、一定速度で冷却結晶化して測定に用いた。また、試料への気泡の封入の有無を光学顕微鏡下で各試料について確認した。両方のガラスの内面には5 \times 4mmの長方形に金スパッタが施され、その両側に金蒸着膜がリード線として取り付けられている。スパッタ膜の一方は板状ヒーター、もう一方は抵抗センサーとして用いた。ガラスに封じた試料は、銅製のホットステージに装着され、一定の温度に保たれた。ホットステージは光学顕微鏡下に置かれ、測定中の試料のモニターが可能である。

ヒーター側の金スパッタ膜に、ファンクションシンセサイザーからの交流を通じて、ジュール熱を起こさせ、温度波を発生させる。温度波は、試料中を減衰しながら伝わり裏面に到達する。試料裏面の温度変化は、センサー側金スパッタ膜の抵抗変化としてとらえられ、電圧変化のシグナルに変換される。

シグナル電圧は、以下のように表現することができる。ヒーター側スパッタ膜に振幅 V_{HO} 、周波数 $\omega/2$ の交流電圧を加えると、試料表面は周波数 ω で加熱される。試料表面の単位面積あたりに発生するジュール熱 q は、時間 t の関数として次式のように表される。

$$q = \frac{V_{HO}^2}{R_H S} \exp(i\omega t) = q_0 \exp(i\omega t) \quad (1)$$

R_H はヒーター側スパッタ膜の抵抗、 S は面積である。

試料裏面での温度波による温度変化を、以下のような条件下で求める。1)試料の厚さがヒーター側スパッタ膜のディメンジョンに比べて充分小さいため、厚さと垂直方向の熱流は無視でき、厚さと平行方向の一次元の熱拡散のみを考慮することとする。2)ヒーターおよびセンサー側の両

スパッタ膜は、試料およびガラスと充分よく接触しているため熱的な接触抵抗はなく、また厚さが数百Åと試料に比べて充分薄いことから、測定に影響しない。従って、スパッタ膜を介した試料とガラスとの間で温度は連続である。3)試料に比べガラスは充分厚く、ガラス内で温度波は充分減衰する。したがって、ガラスの厚さを無限大とした境界条件で熱拡散方程式を解くことができる。

1)より1次元の熱拡散方程式を、2), 3)および、試料-ガラス界面での熱収支を境界条件として考慮して解くと、試料裏面の温度波による温度変化成分 T は次式となる¹⁹⁾。

$$T = \frac{[q_0 \exp(i\omega t)/(1+i)] \exp[-(1+i)kd]}{[(\kappa k + \kappa_G k_G)^2 - (\kappa k - \kappa_G k_G)^2 \exp\{-2(1+i)kd\}]/2\kappa k}$$

ただし、 $k = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$, $k_G = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_G}}$ (2)

κ は熱伝導率、 α は熱拡散率で、添え字のないものは試料、添え字Gのあるものはガラスの各物性値である。 d は試料の厚さである。ここで、熱拡散長 $\mu_s = 1/k$ を定義すると、試料の厚さが熱拡散長より大きい場合($d > \mu_s$)、(2)式の分母の第2項は第1項に対して充分小さく、無視できる。

一方、シグナル電圧 V_{signal} は温度 T に追従して変化するが、これは次式で表される。

$$V_{\text{signal}} = \frac{aR_s RE}{(R_s + R)^2} T \quad (3)$$

R_s はセンサー側スパッタ膜の抵抗、 a はスパッタ膜抵抗の温度係数、 R はセンサー側回路内で用いた抵抗の大きさ、 E は直流電源の電圧である。(2)式を(3)式に代入し、 $d > \mu_s$ を考慮して整理すると次式となる。

$$V_{\text{signal}} = A \frac{\kappa k \exp(-kd)}{(\kappa k + \kappa_G k_G)^2} \exp\left\{i\left(\omega t - kd - \frac{\pi}{4}\right)\right\}$$

ただし、 $A = \frac{\sqrt{2} q_0 a R_s R E}{(R_s + R)^2}$ (4)

ロックインアンプに取り込まれた V_{signal} は、振幅と位相差の2つの成分に分けることができる。(4)式から、位相遅れ $\Delta\theta$ は次式で表される。

$$\Delta\theta = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d + \frac{\pi}{4} \quad (5)$$

f は加熱周波数($f = \frac{\omega}{2\pi}$)である。(5)式から、 $\Delta\theta$ と \sqrt{f} の間に直線関係が成り立つことがわかる。本研究では、位相の絶対値測定における誤差を避けるため、 $d = \mu_s$ となるような加熱周波数 f の範囲で位相遅れ $\Delta\theta$ を測定し、その傾きから熱拡散率 α を求めた。一方振幅は、試料表面に発生する温度振幅が周波数によって変化する事、周囲へ

の熱の拡散による装置上の問題や、試料の取付といった環境による測定誤差を生じやすいことなどから、測定の妥当性の検討にのみ用い、熱拡散率の算出には使用しなかった。

測定時の試料表面における温度波の振幅は、通常の条件で0.01℃以下であることを、シグナルの強度から確認した。また、ヒーター側の通電及びセンサー側の抵抗測定のために加える電流によって生じる試料の昇温は、0.5℃以下であった。この発熱状況は、アビオニクス社製サーマルビデオシステム、TVS-5000で確認した。センサー側の発熱は時間によらず一定であるから、温度波には影響を与えず、測定に対する影響はない。

熱拡散率の温度依存性測定の際の温度プログラムは、1℃毎のステップ昇温とし、各温度で安定させるために、昇温は0.2℃/minでゆっくりと行った。また、位相差の測定は、各温度で10~15周波数点について行い、周波数変更後は準定常状態となるまで1分程度時間をおいてから測定を開始した。

2.3 DSC測定

各試料のDSC測定は、パーキンエルマー社製DSC7カロリメーターを用い、昇温速度2℃/min、ヘリウムガス雰囲気で行った。

3. 結果と考察

Fig.3は、炭素数23の n -アルカン(以下C23、他の n -アルカンについても同様に炭素数で示す)について測定された、加熱周波数の平方根(\sqrt{f})と、位相遅れ($\Delta\theta$)の関係である。3つの異なった温度で測定されており、それぞれC23の低温相、回転相、液相温度域に相当する。いずれの

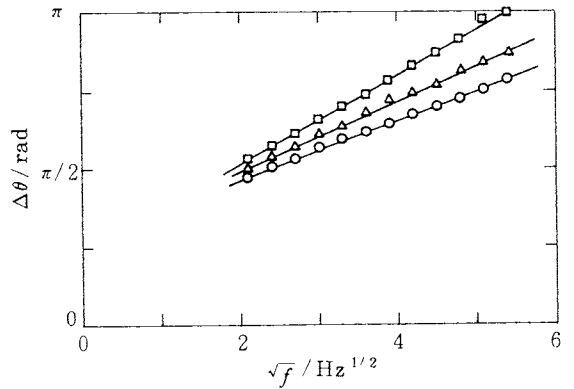


Fig.3 Plots of the phase lag $\Delta\theta$ v.s. the square root of the modulation frequency \sqrt{f} for n-tricosane ($C_{23}H_{48}$) at three temperatures: (○)27℃, (△)45℃, (□)70℃.

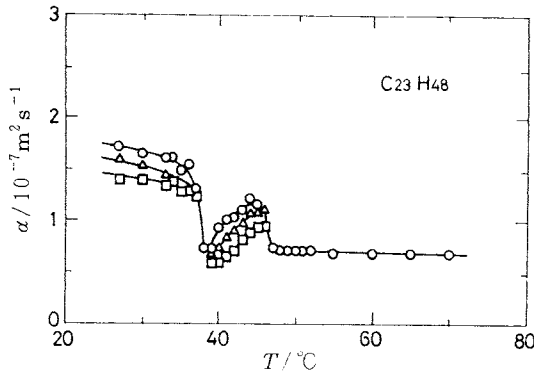


Fig.4 Thermal diffusivities of the n-tricosane ($C_{23}H_{48}$) samples, crystallized under three cooling rates: (○)0.05°C/min, (△)0.5°C/min, (□)quenched (above 10°C/min).

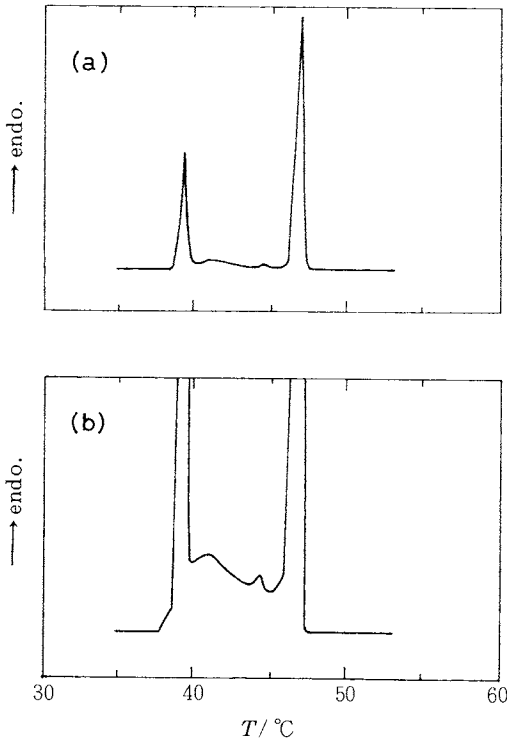


Fig.5 (a)DSC thermogram of n-tricosane ($C_{23}H_{48}$), Heating rate is 2°C/min. (b)Magnification of (a).

温度でも、ここに示した周波数範囲で両者は良い直線関係にあって、 $f \rightarrow 0$ と外挿した切片はほぼ $\frac{\pi}{4}$ となっており、(5)式の関係が満たされていることが確認できる。

熱拡散率の算定に用いる周波数範囲の下限は $d > \mu_s$ の条

件から決定し、一方上限はシグナル強度が小さくなることによるS/N比の悪化のため、強度が0.1 μV 以下となる周波数とした。いずれの試料でも、Fig.3のような直線関係が成り立つことを確認したのち、最小自乗法により直線の傾きを求め、(5)式の第1項から熱拡散率を決定した。

Fig.4は、このようにして求めたC23の熱拡散率の温度依存性の測定結果である。測定試料作成の際の、冷却、結晶化速度の異なる3つの試料について示している。熱拡散率は一致した2つの温度域で温度とともに急激に小さくなっているが、この温度は結晶化速度によらず、いずれの測定試料でも一致している。

Fig.5に、この試料のDSCサーモグラムを示す。図のうち(b)は、(a)のサーモグラムを約15倍に拡大したものである。(a)においてもはっきり確認でき、(b)では飽和している39.6°Cおよび47.2°Cの2つの大きな吸熱ピークは、過去において報告されているように^{9,10)}、回転相転移と融解にそれぞれ対応するものである。

また、本測定法は、偏光顕微鏡下で試料の状態をモニターしながら行うことができるが、急激な熱拡散率の低下を示す温度では、試料の偏光状態に不連続な変化が観測された。顕微鏡観察によって確認されたこれらの相転移温度は、昇温速度が異なるので温度の絶対値を単純に比較することはできないが、DSCにより確認された確認相転移温度および融解温度にそれぞれよく対応した。このことから、熱拡散率が急激な減少はこれらの相転移に対応しているものとみることができる。

Fig.4の結晶化速度の異なる3つの試料について、その熱拡散率の値の比較を行った。回転相転移温度以下の低温相および回転相といった結晶相では、熱拡散率は試料の結晶化速度により異なっていることがわかる。冷却速度0.05°C/minでゆっくりと結晶化した試料と、急冷結晶化した試料では、固相の熱拡散率に $0.4 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$ 程度の差異がみられている。この幅は低温相でも回転相でもあまり違いが現れていない。結晶化速度が大きくなることに伴い、結晶粒の大きさが小さくなることは偏光顕微鏡によって観察できたが、これによる結晶粒界の増大や、欠陥の増加が熱拡散率を減少させているものと考えられる。結晶化の相違による熱拡散率の差異は、結晶転移のような構造変化がもたらす効果とはほとんど独立であろう。熱拡散率はこのような結晶配列等の高次の固体状態に大きく依存することが明かであるから、結晶性物質の熱拡散率の絶対値の決定には、高次の構造を充分配慮する必要がある。

C23の熱拡散率の温度による変化は複雑である。低温相では、熱拡散率はいずれの試料でも温度とともに徐々に小さくなる傾向にある。そして、回転相転移温度に相当する38°Cで急激に低下し、元の値のおよそ30%程度になる。こ

の後、温度の上昇とともに熱拡散率は急激に上昇する傾向に転じ、融解温度の2°Cないし3°C低温でその傾きは穏やかになるものの、融解直前には回転相転移直後の2倍程度までになっている。この傾向は、低温相と全く異なるものである。比較のために、ステップ降温の温度プログラムによって熱拡散率測定を行ったところ、昇温過程と同様な温度依存性の結果が得られた。このことから、回転相での温度とともに熱拡散率が上昇する傾向には、測定温度設定の際の昇温による相転移の潜熱は影響していない。さらに高温で、融解温度に相当する47°Cに至って熱拡散率は再び急落し、液相では温度の上昇とともに徐々に小さくなるが、その変化幅は結晶相と比較して小さく、 $0.70 \sim 0.65 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ といった値をとっている。

一般に結晶では、温度の上昇ともなつてフォノンの散乱が激しくなり、フォノンの平均自由行程は小さくなる。これともなつて、デバイの理論により、 $\frac{1}{3} v l$ (v :フォノンの速度, l :平均自由行程)で示される熱拡散率は、小さくなるものと考えられる。また、一般に結晶の格子定数あるいは比容積はいずれの相でも温度とともに大きくなる。C23などの n -アルカンについての格子定数の温度変化が報告されているが^{20, 21)}、結晶格子体積の温度変化は同様の傾向を示し、更に、回転相転移および融解における格子定数の変化は不連続で大きい。転移では、これにより分子間結合力の変化も著しいことが考えられる。上記のふたつのメカニズムで、低温相での熱拡散率の減少傾向ならびに回転相転移温度および融解温度での急変は説明できる。これに対し、回転相での熱拡散率の増大傾向は異常であるといえる。また液相では、温度上昇ともなう若干の体積膨張はあるものの、構造あるいは分子間結合力に関してほとんど変化がないため、熱拡散率の温度変化は結晶相と比べ小さいものと考えられる。

n -アルカンの回転相での構造変化には、炭素数の違いによる顕著な差異が現れることが知られている。 n -アルカンの構造変化と熱拡散率の温度依存性の関連性を検討するために、他のいくつかの n -アルカン、C21, C24, C25, C26についても測定を試みた。これらの n -アルカンは、C23と同様回転相転移を示すことが知られているが、この転移はDSC測定によって各試料について確認することができた。

Doucetらにより、 n -アルカンの回転相には、擬六方晶構造をもつ相(R_1)と六方晶構造をもつ相(R_{II})が存在し、相転移の挙動はその炭素数によって異なることが報告されている^{9, 10)}。C23では、低温側からC(低温結晶相)→ R_1 → R_{II} →L(液相)の順に相転移し、 R_1 → R_{II} 転移はFig.5(b)のDSCサーモグラムでは44°C付近に小さな吸熱ピークとして現れている。C25もC23と同じ相転移挙動を示し、DSCで

は49°C付近に R_1 → R_{II} 転移の小さい吸熱ピークを確認した。一方、C21では R_{II} 、炭素数が偶数のC24およびC26では R_1 が存在せず、これらの試料のDSCサーモグラムには、 R_1 → R_{II} 転移の吸熱ピークは確認されなかった。

Fig.6からFig.9に、C21, C24, C25, C26の熱拡散率の温度依存性をそれぞれ示している。各測定試料は、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の等速で冷却、結晶化した後測定に用いた。熱拡散率は、各試料とも2つの温度域で大きく変化しているが、各変化温度は回転相転移温度および融解温度にそれぞれ一致し、これらの転移に対応していることが確認できた。

C25の熱拡散率の温度依存性は、C23とよく似た傾向を示している。低温相で熱拡散率は温度の上昇とともに徐々に小さくなり、回転相転移(約47°C)で、転移前の40%以下の約 $0.6 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ まで急激に降下している。回転相では、温度とともに大きくなり、49°Cで約 $0.8 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ となるが、これ以上の高温域では54°Cまではほぼ一定値をとり、融解に至っている。C23と同様、回転相で R_1 → R_{II} 転移による熱拡散率の不連続な変化は確認できなかったが、温度的には熱拡散率が上昇している範囲が R_1 相、熱拡散率の変化が小さくなる範囲が R_{II} 相に一致している。

C21では、 R_{II} 相は存在せず、低温側からC→ R_1 →Lの順に相転移する。この場合回転相転移は、C→ R_1 転移であるが、熱拡散率は転移温度で急激に小さくなっている。回転相はすべて R_1 に相当しているが、この温度域での熱拡散率は比較的小さく、C23, C25のような極端な上昇はみられないものの、やはり穏やかな上昇傾向を示し、融解に至っている。

一方、C24およびC26の偶数の n -アルカンでは、 R_1 が存在せず、低温側からC→ R_{II} →Lの順に相転移する。熱拡散率変化を見ると、回転相転移による変化幅はC23, C25に比べて小さく、回転相での熱拡散率は比較的大きい。偶数の場合、回転相をとる温度域は狭く、この間に熱拡散率が上昇する奇数の炭素のような傾向もみられない。この傾向は、C23, C25で現れた R_{II} 相の傾向とよい対応を示している。また、これらの偶数炭素数 n -アルカンで、回転相転移の熱拡散率の急激な減少と、その高温側での上昇がみられなかったことにより、 R_1 での熱拡散率の温度変化が、単に回転相転移にもとづく潜熱の影響を受けているためではないことが確認できた。

以上のように、 n -アルカンの熱拡散率の温度依存性は、各相によって異なる挙動をした。このなかで、回転相(R_1 , R_{II})での変化は特徴的であった。特に、奇数のアルカンで存在する R_1 (擬六方晶構造)では、温度の上昇ともない熱拡散率は上昇した。このとき、単位結晶格子の体積は大きくなっており、全体としては、膨張して熱拡散を阻害する方向にあるべきである。しかし、その格子定数の変化

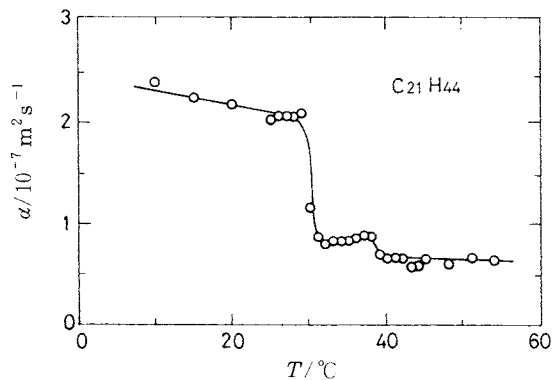


Fig.6 Thermal diffusivities of n-heneicosane ($C_{21}H_{44}$) at various temperatures.

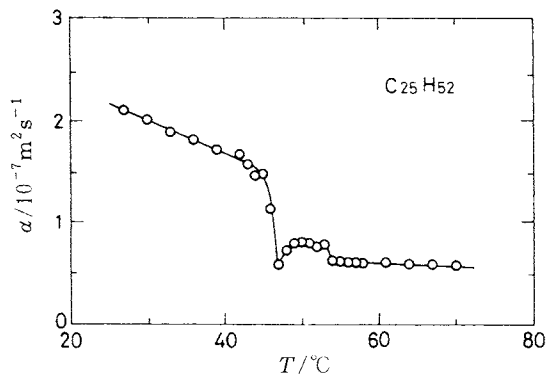


Fig.8 Thermal diffusivities of n-pentacosane ($C_{25}H_{52}$) at various temperatures.

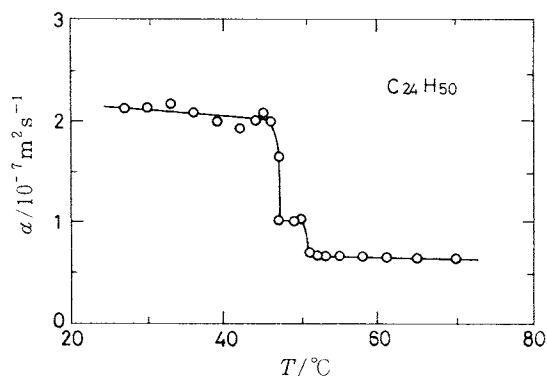


Fig.7 Thermal diffusivities of n-tetracosane ($C_{24}H_{50}$) at various temperatures.

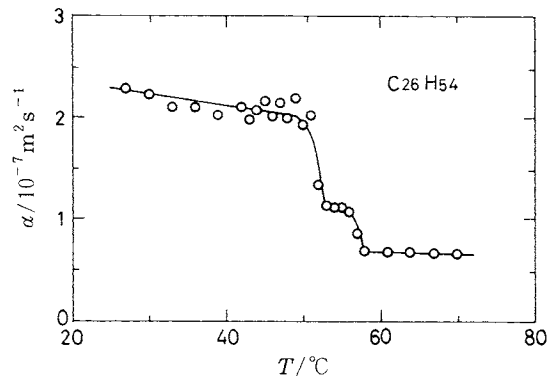


Fig.9 Thermal diffusivities of n-hexacosane ($C_{26}H_{54}$) at various temperatures.

は単純でなく、a軸方向は大きくなり、一方b軸方向は小さくなって、結晶格子の対称性は六方晶へ近づいているとされる。また、DSCサーモグラムでは、 R_f 中に小さく幅の広い吸熱ピークを確認でき、その比熱の変化も単純ではないことがわかる。このような、 R_f における複雑な挙動が、熱拡散率の温度依存性に敏感に反映されたものと推定される。また、 R_f より高温で出現し、六方晶系の対称性を持つ R_H は、単位結晶格子の体積が大きいかかわらず、この対称性を持たない R_f よりも高い熱拡散率を示した。更に、回転相では主にX線により測定される時間平均的構造の他に、分光学的方法や中性子散乱法等により観測される分子鎖の回転、並進といった運動性に関する性質も重要であって、その挙動は結晶相や温度により変化するであろう。このようなことから、結晶の対称性のような構造的因子、あるいは分子の運動的性質が、熱拡散率に大きな影響を与えているものと推定した。

4. まとめ

交流通電加熱による新しい熱拡散率の測定法を、分子性結晶であるn-アルカンの回転相から液相を含んだ温度域での測定に応用した。その結果以下の結論を得た。

- 1) 交流通電加熱法は、試料が少量で済み、交流通電加熱による温度振幅が小さく、測定時の温度勾配が極めて少ない熱拡散率測定法である。本法により、転移による潜熱の影響を受けずに、熱拡散率が温度分解能よく測定できることが確認できた。
- 2) その結果として、n-アルカンの回転相での転移など狭い温度範囲で起こる現象に対しての熱拡散率の変化の測定が可能となった。
- 3) n-アルカンの熱拡散率は、回転相転移と結晶融解温度で急激な変化を示した。
- 4) 回転相での熱拡散率の温度依存性は、炭素数の違いに

よる相転移挙動あるいは各相での構造変化の差異により、顕著な違いが生じた。

5) 熱拡散率は、分子の配列など凝集状態を直接反映する物性値であるので、詳細な観測データが得られるならば、物質の高次構造およびその変化を追跡する方法として有用である。

文 献

- 1) H.Hashimoto, Y.Matsui, A.Hagiwara and A. Miyamoto, *Thermochim. Acta* **163**, 317(1990).
- 2) A.Muller, *Proc. Roy. Soc. A* **138**, 514(1932).
- 3) A.A.Schaerer, C.J.Busso, A.E.Smith and L.B.Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1017(1955).
- 4) M.G.Broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **66**, 241(1962).
- 5) K.Takamizawa, Y.Nagao, D.Irii and Y.Urabe, *Thermochim. Acta* **88**, 205(1985).
- 6) K.Takamizawa, Y.Nagao and Y.Urabe, *Polym. J.* **19**, 981(1987).
- 7) 高見沢徹一郎, 熱測定 **16**, 112(1989).
- 8) J.Doucet, I.Denicolo and A.Craievich, *J. Chem. Phys.* **75**, 1523(1981).
- 9) J.Doucet, I.Denicolo, A.Craievich and A.Collet, *J. Chem. Phys.* **75**, 5125(1981).
- 10) J.Denicolo, J.Doucet and A.F.Craievich, *J. Chem. Phys.* **78**, 1465(1983).
- 11) G.Unger, *J. Phys. Chem.* **87**, 689(1983).

- 12) G.Unger and N.Masic, *J. Phys. Chem.* **89**, 1036(1985).
- 13) W.Pieszczek, G.R.Strobl and K.Malahn, *Acta Cryst.* **B30**, 1278(1974).
- 14) M.Maroccelli, S.P.Qi, H.L.Strauss and R.G.Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237(1982).
- 15) J.D.Barnes, *J. Chem. Phys.* **58**, 5193(1973).
- 16) D.Bloor, D.H.Bonsor and D.N.Batchelder, *Mol. Phys.* **34**, 939(1977).
- 17) T.Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **82**, 3790(1985).
- 18) T.Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **89**, 2356(1988).
- 19) I.Hatta, K.Sakakibara, J.Suzuki and H.Yao, *J. J. Appl. Phys.* **27**, 2156(1988).

要 旨

温度波を利用した非定常法に基づいて、固体および液体状態での有機物の熱拡散率測定法を開発した。本法は平滑なフィルム状試料の表面で、交流通電によるジュール発熱と、反対面に伝播された温度振動を測定することに基礎をおいている。試料の両面に金をスパッタリングしてヒーターならびにセンサーとした。温度波が試料中を伝わるとき時間が必要である。このため、ヒーターとセンサーの間で温度波に位相差を生じる。この位相差は、試料の熱拡散率と厚さに依存している。本研究では、いくつかの n -アルカンについて、熱拡散率の温度依存性を、回転固相転移温度と融点を含む温度域で測定した。その結果これらの一次相転移では、熱拡散率が急激に小さくなること、さらに温度依存性に炭素数の奇数偶数効果が認められた。