

解説

3 ω 法

- 熱容量スペクトロスコピーと誘電率測定との同時測定 -

川路 均, 東條壯男, 阿竹 徹

(受取日: 2001年12月4日, 受理日: 2001年12月19日)

3 ω Method

- Simultaneous Measurements of Heat Capacity Spectroscopy and Dielectric Spectroscopy -

Hitoshi Kawaji, Takeo Tojo, and Tooru Atake

(Received December 4, 2001; Accepted December 19, 2001)

It is possible to perform the high frequency measurements of the frequency dependence of heat capacity using so-called 3 ω method, in which a thin metal film is used as a heater and a thermometer. The method has been applied to heat capacity spectroscopy with a wide frequency range up to 10 kHz. In this paper, the development of the system for simultaneous measurements of the heat capacity spectroscopy and dielectric susceptibility is reported. It is shown that the simultaneous measurements provide the useful information to investigate the correlation between the motions of the dipole moments and the enthalpy relaxation phenomena.

1. はじめに

3 ω 法は、熱容量の周波数依存性を測定する熱容量スペクトロスコピーのための技法としてBirgeとNagel¹⁻³⁾によって開発された方法である。熱容量の周波数依存性は、いわゆるac法をはじめとする周期加熱による熱測定により、加熱周波数を変化させて測定すれば原理的には可能である。しかしながら、従来までの方法では種々の制約により測定は1 Hz程度以下の低周波数領域に限られていた。これは試料内部に温度勾配が存在する状況での熱容量測定についてあまり考慮されていなかったためであるが、BirgeとNagelは熱拡散方程式が解ける熱系を提案し、この系を実際に実現して測定を行ったのである。ただし、この場合には熱容量そのものは測定できず、熱容量と熱伝導率との積 $C\kappa$

(thermal effusivity) が得られる。この方法は、最初に行われた過冷却液体のガラス転移現象の研究を始めとし、高圧下での測定や高分子のガラス転移の研究への応用などに広く用いられるようになってきている。⁴⁻⁷⁾ 熱容量スペクトロスコピーで周波数依存性が観測される場合には何らかの緩和過程が存在することを意味しているが、緩和現象の研究方法としては誘電率測定、粘弾性測定、中性子非弾性散乱測定などの実験が一般に広く行われている。誘電率測定では分子内の双極子の再配向運動に 관련된緩和挙動の情報を、粘弾性測定では粘弾性率に 관련된緩和挙動の情報をそれぞれ得ることができるのに対し、熱容量スペクトロスコピーではエンタルピーの緩和挙動の情報を得ることができる。緩和現象を観測する際にすべての自由度を含んでいるという点で熱容量分光法は他の方法と決定的に異なるた

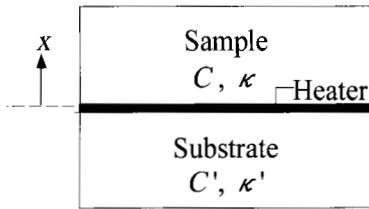


Fig.1 Schematic view of thermal effusivity measurement system.

め、熱容量スペクトロスコピーを用いてエンタルピーの緩和を観測するとともに、同時にその他の物性量に現れる緩和現象を測定することは非常に意義深いと考えられる。そこでここでは、熱容量スペクトロスコピーと誘電緩和現象の同時測定法について解説したい。

2. 3ω法の手法

熱容量スペクトロスコピーの詳しい解説⁸⁾はすでに本熱測定誌にあるが、3ω法の手法を説明するために、BirgeとNagel¹⁻³⁾の熱系を一通り説明する。Fig.1に示すように基盤、ヒーター、試料が積層された構造を考える。ここでヒーターは非常に薄く、周期加熱の間つねに様な温度になるものとし、その面積は十分に大きく横方向の熱の逃げは考慮しなくてもよいとする。また、基盤および試料は十分厚く、ヒーターを周期加熱したときに周期的温度変化が端まで届かない条件を満たすようにする。この時、この系は1次元熱伝導方程式で記述できることになり、解析解が求められる。ヒーターで2ωの角振動数を持った $Q \exp(i2\omega t)$ の周期加熱を行うとき、ヒーターの温度は $T^{2\omega} \exp(i2\omega t)$ 、但し

$$T^{2\omega} = \frac{Q}{2\omega C\kappa + 2\omega C'\kappa'} \exp\left(-\frac{\pi}{4}i\right) \quad (1)$$

となる。この式には試料と基盤それぞれの熱容量と熱伝導率の積 $C\kappa$ が入っている。すなわち、ヒーターの温度（交流温度）を測定すれば $C\kappa$ が測定できることになる。試料がない状態であらかじめ基盤の $C\kappa$ を測定しておけば、試料のある場合の交流温度振幅から試料の $C\kappa$ が得られる。この式(1)を導くために用いた仮定は1次元熱伝導方程式で記述できるかどうかだけであり、試料内に温度勾配ができることは必然的に取り入れられているので、測定に試料の熱伝導率による制約がない。すなわち、系が1次元熱伝導方程式で記述できるかぎり、高周波数での測定が可能になるわけである。また、交流温度振幅が周波数の平方根に反比例して徐々にしか減少しないのも、高周波数測定に有利である。得られる物理量は熱容量ではなく熱容量と熱伝導率の積であるが、これとは異なった別の熱系（例えば細線ヒーター

や細幅薄膜ヒーターなどを用いる熱系）と組み合わせて C と κ を独立に求める試みも行われている。^{1,5)}

ともかくもヒーターの交流温度を測定すれば式(1)を用いて $C\kappa$ を得ることが可能になる。従ってヒーターの交流温度を測定する必要があるが、この交流温度測定の技法が3ω法の名前の起源となっている。ヒーターとして抵抗率温度係数の高いニッケル蒸着薄膜などを使用して、ヒーターに角振動数 ω の交流電流 $I(\omega) = I_0 \cos(\omega t)$ を流すことを考えよう。その場合ヒーターで発生するジュール熱はヒーターの抵抗を R とすると $R(I_0 \cos(\omega t))^2 = RI_0^2 [1 + \cos(2\omega t)]/2$ となる。すなわち、ヒーターには定常的な直流成分と先ほど示したような2ωの角振動数をもつ交流成分がくみ合わさった熱が発生する。直流成分は定常的な温度勾配を試料に与えるだけなので、交流成分だけ考えると式(1)に従ってヒーターの温度も2ωの角振動数で振動していることになる($T^{2\omega}$)。さて、ヒーターの温度が2ωの角振動数で振動すると、ヒーターの抵抗温度係数が一定の時はヒーターの抵抗値も2ωの角周波数で振動することになる。実際にはヒーターの抵抗温度係数の温度変化やヒーター抵抗値の振動によるジュール熱の変調などにより角周波数 $2n\omega$ ($n = 2, 3, 4, \dots$)の高次項も発生しているはずである。今ヒーターに角周波数 ω の交流電流を流しながら、ヒーターの抵抗値が2ωで振動しているのだから、ヒーター両端に現れる電圧は

$$\begin{aligned} V(t) &= I(t)R(t) \\ &= I_0 R_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha T^{2\omega} \cos(\omega t + \phi) \\ &\quad + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha T^{2\omega} \cos(3\omega t + \phi) \end{aligned} \quad (2)$$

となり、3ωで振動する成分(式(2)の最終項)が現れる。ヒーターの抵抗値の振動に現れる高次項はより高い周波数成分の項を与えることになるがこの測定では使用しない。式(2)からも明らかのようにこの3ωで振動する成分を測定すれば、ヒーターの場所での交流温度が得られる。このように、ヒーターに加えた角周波数 ω の電流に対して3ωで振動する電圧成分を測定することにより、ヒーターの温度変化(角周波数2ω)を求め、そこから $C\kappa$ を得ている。この方法の特徴は、加熱用のヒーターと温度計が兼用されている点にあり、測定に用いる熱系に余分なものをいっさい追加する必要がない。

3. 熱容量スペクトロスコピーと誘電率測定との同時測定装置⁹⁾

Fig.2に誘電率との同時測定用のセルの構造を示す。金メッキした銅製の試料容器内に熱容量スペクトロスコピー用の金属薄膜センサーと誘電率測定用の同心円状電極が配置されている。これらのセンサーを浸すために試料40 cm³程度を用いている。誘電率測定用の温度測定にはシリコンダ

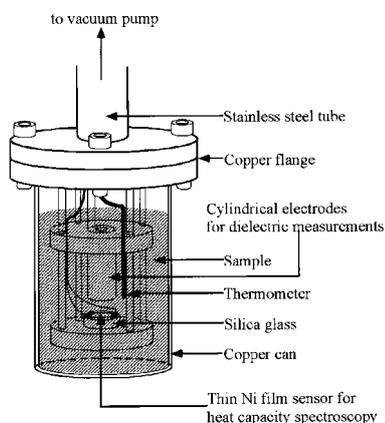


Fig.2 Schematic inside view of the sample vessel for the simultaneous measurements of thermal effusivity and dielectric susceptibility.

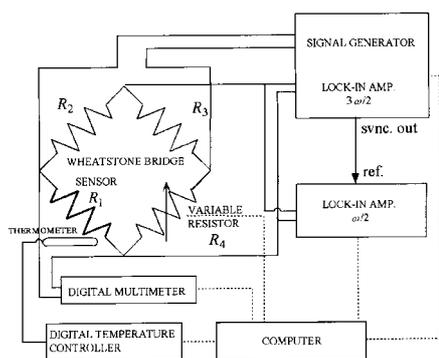


Fig.3 Block diagram of the heat capacity spectroscopy system.

イオード温度計を用い、誘電率測定用電極の横に配置している。

3ω 法による熱容量スペクトロスコピーの測定回路ブロックダイアグラムをFig.3に示す。実際に電圧の 3ω 成分を測定するには、式(2)の電圧のうち 3ω 成分が第1項の ω の成分と比較して非常に小さいことに起因する問題がある。 3ω 成分を選択的に測定するにはロックインアンプが使われるが、通常 10^{-5} から 10^{-6} 程度の大きさの信号を選択的に高精度で測定するのは困難である。そこで ω の成分をうち消すためにホイートストンブリッジが用いられる。温度係数の非常に小さな抵抗を用いてブリッジが平衡になるように抵抗値を調整すると、この回路に流した角周波数 ω の電流による起電力はうち消されて、 3ω 成分を精度良く測定することが可能となる。また、ブリッジが平衡になった時の可変抵抗の抵抗値からセンサー抵抗値も得られる。セン

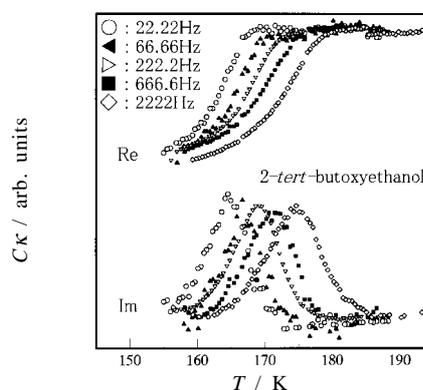


Fig.4 Temperature dependence of the real and imaginary parts of the thermal effusivity of 2-tert-butoxyethanol.

サーの抵抗温度変化を自己発熱量が無視できるほどの小さな電流を用いて予め測定しておけば、ブリッジが平衡になった時(測定時)のセンサー温度も得られることになる(センサー抵抗の温度変化の測定は式(2)から $C\kappa$ を求めるためにも必要である)。 3ω 法では前述したように必然的に試料中に温度勾配が発生するために、測定点の温度測定にはこの方法を用いる以外に方法はない。測定には交流加熱電流源と 3ω 成分の測定をStanford Research Systems社製ロックインアンプ(SR830)を用い、ブリッジ平衡を観測する ω 成分の測定にはNF社製ロックインアンプ(NF5610B)を用いた。誘電率測定にはHP社製LCRメーター(4284A)を用いている。

4. 2-butoxyethanolのガラス転移現象における熱容量と誘電率

水分子との混合状態における特異な振る舞いについて盛んに研究が行われている2-butoxyethanol¹⁰⁻¹³⁾について行った熱容量スペクトロスコピーと誘電率の同時測定の結果¹⁴⁾について説明する。純物質としての2-butoxyethanolはこれまでほとんど研究が行われていないが、3種類の構造異性体が存在することから分子構造の相違がガラス転移現象に及ぼす影響を検討することは非常に興味深い。試料は東京化成工業製(純度99.9%)を用い、測定容器に導入後脱ガスし、ガラス転移温度付近の測定を冷却方向で行った。2-butoxyethanolは結晶化危険温度領域に長時間保持すると結晶化が起きてしまうため、それぞれの測定周波数について冷却速度 0.2 Kmin^{-1} で測定した。2-tert-butoxyethanolについての測定結果をFig.4およびFig.5に示す。熱容量スペクトロスコピーの結果、Fig.4に示すようにそれぞれの周波数においてガラス転移領域近傍で $C\kappa$ の実数部に階段状の

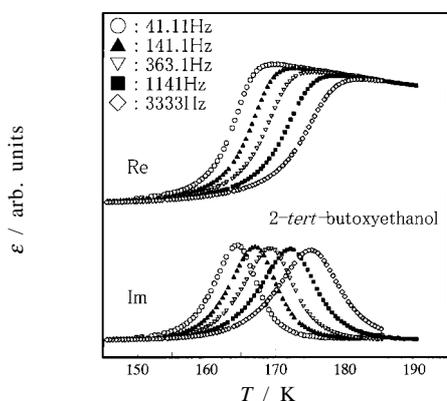


Fig.5 Temperature dependence of the real and imaginary parts of dielectric susceptibility of 2-tert-butoxyethanol.

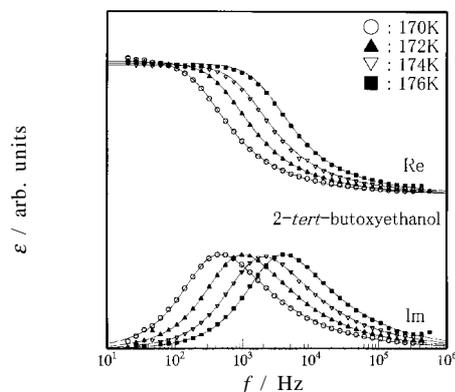


Fig.7 Frequency dependence of the real and imaginary parts of dielectric susceptibility of 2-tert-butoxyethanol measured at fixed temperatures.

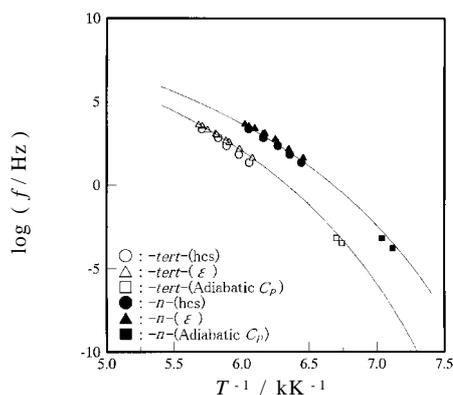


Fig.6 Temperature dependence of the relaxation frequency of 2-tert-butoxyethanol and 2-n-butoxyethanol. \circ , \triangle , \square ; heat capacity spectroscopy (hcs); \bullet , \blacktriangle , \blacksquare ; dielectric susceptibility measurements (ϵ); \circ , \triangle , \square ; adiabatic calorimetry (C_p).

変化および虚数部に極大が観測されている。一般にガラス転移近傍において κ はあまり温度または周波数に依存することはないから、この C_K の異常はガラス転移領域における熱容量のジャンプに対応していると考えられる。温度の低下とともにエンタルピー緩和が遅くなり C_K に異常が見られる温度域で測定周波数に追従できなくなり、それが C_K に反映されている。また同時測定を行った誘電率にも Fig.5 に示すようにガラス転移領域での緩和現象が観測されている。2-n-butoxyethanol においても 2-tert-Butoxyethanol と同様にガラス転移領域での緩和による典型的な分散現象が約 10 K 低温側に観測された。 C_K および ϵ の虚数部がそれぞれ極大になる温度が測定周波数と緩和現象を支配する運動の周

波数（緩和周波数）が一致した温度であり、この温度と運動の周波数の関係を Arrhenius プロットしたものを Fig.6 に示す。断熱型熱量計で測定された極低周波数領域のデータも合わせてプロットした。断熱型熱量計を用いた熱容量測定では、断熱条件下である温度に保たれた試料に熱を与えた後、加熱の際に生じた試料内の温度勾配がなくなるまで待つて温度が時間変化しなくなったときの温度を採用する。このため通常は加熱前後で平衡状態が実現され、平衡熱容量を得ることができる。しかし、ガラス転移温度付近では加熱の際に生じた試料内温度勾配がなくなった後でも、長時間にわたって試料温度が徐々に変化する現象が観測される。これはエンタルピー緩和がゆっくりと起こっているためであり、熱容量スペクトロスコピーで熱容量の周波数依存性を測定するのに対応して、この場合は試料の緩和関数を時間軸で観測していることになる。この温度の緩和挙動に対して例えば単一緩和を仮定すれば、その緩和の時定数（緩和時間）を求めることができる。測定可能な緩和の時定数は、試料内温度勾配の消失時間よりも十分長い数百秒程度から装置の安定性で決まる数万秒程度であり、この意味で断熱型熱量計は 0.01 mHz ~ 1 mHz 程度で作動するフーリエ変換型熱容量スペクトロメーターとも言える。ガラス転移温度よりも低温では、緩和の時定数がさらに長くなり断熱型熱量計での熱容量測定中にエンタルピー緩和が起こらなくなって非平衡状態に凍結し、熱容量も小さくなる。これは熱容量スペクトロスコピーで測定した C_K 実数部の階段状変化がおおよそ 0.01 mHz 程度の測定周波数に対応する断熱型熱量計でも観測されていると考えてもよい。 Fig.6 に示したように誘電率測定から求めた緩和周波数と熱容量分光法から求めた緩和周波数が同じ温度依存性を示しており、それぞれの測定で観測しているエンタルピー緩和と双極子

の再配向運動に関係した緩和が基本的に同じ振る舞いをしていることがわかる。本来別の運動を観測しているはずであるから、この測定結果は両者に強い相関があることを示している。また誘電率測定については温度の関数としてだけでなく、温度一定の条件下で周波数変化の測定を行った。2-*tert*-butoxyethanolの結果をFig.7に示す。同様な結果が2-*n*-butoxyethanolでも得られ、複素誘電率をCole-Davidson式を用いて解析したところ、緩和関数分布の広がりを表す β が2-*n*-butoxyethanolより2-*tert*-butoxyethanolの方が小さいことが明らかとなった。このことから分子構造の相違がガラス転移温度だけでなく、誘電緩和時間分布にも影響を与えることが明らかになった。

5. おわりに

今回、熱容量スペクトロスコピーと誘電率の同時測定が可能な装置を製作し、2-butoxyethanolのガラス転移現象について同時測定を行った。得られた緩和周波数が同じ温度依存性を示し、熱容量分光法で観測しているエンタルピーの緩和と誘電率測定で観測している双極子の再配列運動が同じ温度域で凍結するということがわかった。同時測定はガラス転移現象のダイナミクスを研究するのに非常に有効であるが、熱容量スペクトロスコピーの測定精度は誘電率の測定精度と比較すると不十分であり、エンタルピー緩和挙動のより詳細な解析を可能にするには測定精度をさらに向上させることが必要である。また、ニッケル薄膜センサーは酸化しやすく、より耐食性の強いセンサーの開発など装置的にも改良すべき点も数多く残されている。

文 献

- 1) N. O. Birge, *Phys. Rev.* **B34**, 1631 (1986).
- 2) N. O. Birge and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2674 (1985).
- 3) N. O. Birge, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1464 (1987).
- 4) T. Inada, H. Kawaji, and T. Atake, *Thermochim. Acta* **163**, 219 (1990).
- 5) H. Leyser, A. Schlte, W. Doster, and W. Petry, *Phys. Rev.* **E51**, 5899 (1995).
- 6) N. Menon, *J. Chem. Phys.* **105**, 5246 (1996).
- 7) J. Korus, M. Beiner, K. Busse, S. Kahle, R. Unger, and E. Donth, *Thermochim. Acta* **304/305**, 99 (1997).
- 8) 八田一郎, 阿竹 徹, 熱測定 **16**, 10 (1989).
- 9) M. Kato, H. Kawaji, and T. Atake, unpublished.
- 10) Y. Koga, *J. Phys. Chem.* **96**, 10466 (1992).
- 11) T. Atake and Y. Koga, *Cal. Thermal Anal.* **21**, 130 (1994).
- 12) H. Mensah-Brown and W. A. Wakeham, *Int. J.*

Thermophys. **16**, 237 (1995).

13) P. J. Back, R. Malhotra, and L. A. Woolf, *Int. J. Thermophys.* **19**, 191 (1998).

14) H. Kawaji, M. Kato, K. Kawasaki, and T. Atake, unpublished.

要 旨

3 ω 法は金属薄膜をヒーターおよび温度センサーとして共用することにより、広い周波数領域にわたって熱測定を可能にする方法である。この方法では10 kHz程度までの測定が比較的容易に行えるため、熱容量の周波数依存性を測定する熱容量スペクトロスコピーに適用されている。また測定周波数を高くすることで金属薄膜に接した試料表面付近の情報を選択的に得ることが可能となるので、薄膜試料の熱物性測定にも使われている。本報告では、液体のガラス転移の研究に誘電率測定と熱容量スペクトロスコピーの同時測定法として応用した事例について紹介する。この同時測定により、双極子モーメントの誘電緩和現象とエンタルピー緩和現象との相関が議論できることを示す。

川路 均 Hitoshi Kawaji
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5313, FAX. 045-924-5339,
e-mail: kawaji@thermo.rlem.titech.ac.jp
研究テーマ: 無機固体化学
趣味: アマチュア無線

東條壮男 Takeo Tojo
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5343, FAX. 045-924-5339,
e-mail: ttojo1@rlem.titech.ac.jp
研究テーマ: 材料物性物理学
趣味: モーターサイクル

阿竹 徹 Tooru Atake
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5343, FAX. 045-924-5339,
e-mail: atake1@rlem.titech.ac.jp
研究テーマ: 材料科学
趣味: 読書