

解説

周期加熱法ミニマムと将来の展望

猿山靖夫

(受取日：2001年11月8日，受理日：2001年12月14日)

Periodic Heating Method Minimum and the Future

Yasuo Saruyama

(Received November 8, 2001; Accepted December 14, 2001)

The title is composed of two subjects that frequently appear in the discussion about the periodic heating method. The former part of the title means the minimum knowledge required to use the periodic heating method. Meaning of the latter part is clear but it should be noted that for development in future advantage of the periodic heating method has to be understood correctly by many researchers. The advantage will be explained by suitable authors in the following papers. In this short paper a few things considered to belong to the periodic heating method minimum are described.

1. はじめに

意味の分かりにくい題名になっているが、周期加熱法についての議論で、よく話題になる二つのテーマを並べたものである。周期加熱法ミニマムとは、周期加熱法に関して最初に勉強すべきテキスト、解説、論文、あるいはそこで述べられている一連の知識、のことを意味する。文献に無知だとのおしかりを受けることを覚悟で言えば、このような場合に誰にでも勧められるようなものがなかなか見つからない。周期加熱法とは、周期的な熱の吸収放出と、それに伴う温度を始めとするいろいろな熱力学量の周期的変化の関係から、物質の性質を研究する方法全般を意味する。従って、具体的な実験方法としては、この特集で取り上げたacカロリーメトリー、温度変調DSC、 ω 法、光音響法、温度波分析をはじめとする、多くの方法の総称である。各方法毎の勉強のためには代表的なテキスト等があっても、周期加熱法としてまとめたものとなると難しい。周期加熱法では、平衡熱力学量を測定する場合にも、「変調一周期の間に」ということばで始まる時間的な考察が本質的に重要である。装置の基礎理論の構築、試料の形状・状態の検討、さらに複素熱容量をはじめとする動的熱力学量の理解、等の全てが時間的な考察を必要としている。時間的な考察が方法

の中心的な位置を占めるということは、他の熱測定法と比較して際立った違いであり、周期加熱法ミニマムとしてひとまとめにする価値はあると考えている。

二つ目のテーマである将来の展望は、意味は明解であるが、これからどんな発展が期待できるかという期待だけでなく、これからの正念場という緊張感も含む。上で述べた通り、周期加熱法には様々な方法が含まれるが、それらの多くは最初の開発段階はほぼ終了し、応用段階に入っている。周期加熱法という一つの分野として確立してゆくためには、その特長をうまく活かした研究が、多くの研究者によって発表されなければならない。本特集のそれぞれの方法についての論文から、周期加熱法によってどのような測定が可能になったかを知り、それなら自分の研究ではこんなこともというように考えていただければ、この特集は大きな成果を上げたことになる。

この特集には、Rostock大学(ドイツ)のSchick教授と私との、e-mailによる議論も掲載した。Schick教授は、周期加熱法の専門的な国際研究会として知られている、Lahnwitzseminarの世話人を長年にわたってされている。Lahnwitzseminarは、この分野の世界的な研究動向を把握して毎回のテーマを決定しており、特に温度変調DSCの発展には重要な役割を担った研究会である。本特集のテーマ

について意見を伺うには最適な方であると考え、今回の企画に参加していただいた。

表題のふたつのテーマのうち、将来の展望については上記のように各方法の論文から読み取っていただくこととし、以下では周期加熱法ミニマムに含まれると考えられる、いくつかの事項について述べることにしたい。

2. 実験方法としての周期加熱法の特長

周期加熱法は、複素熱容量等の新しい物性量の測定を可能にしたという大きな特長を有しているが、平衡熱容量をはじめとする従来法と同じ量の測定に関しても、以下に述べるようにいろいろな特長がある。この特集の他の論文と重複するところもあるかと思うが、周期加熱法に共通の特長という観点からまとめてみたい。

- (1) 変調周期にわたる平均温度を一定に保つ、いわゆる擬等温測定で、物性量の遅い時間変化を長時間にわたって測定することができる。
- (2) 薄膜、微量試料による測定に適しており、試験的に作成された機能性材料などの微量試料でも測定可能である。
- (3) データ解析にフーリエ積分を用いるため、S/N比のよい結果を得ることができる。ただし、これは時間分解能の低下と表裏一体である。
- (4) 試料まわりの厳密な断熱条件が不要であるため、例えばX線回折などの他の実験方法との同時測定装置を作りやすい。
- (5) 周期信号を用いるため、振幅と位相の二つの量が得られる。これを利用して、二つの熱力学量の同時測定、あるいは測定と装置校正を一回の測定で行うといったことも可能である。

以上のような特長を生かした研究はこれまでも報告されているが、まだまだ多様な応用が可能であると思う。近い将来に多くの興味深い研究が行われることを期待したい。

3. 見かけの物性量

周期加熱法では、時間に対して正弦波的に変化する加熱が基本になる。この正弦波的加熱による試料の吸収熱量、あるいは試料中に生じる熱流を $X(t)$ とし、複素数表示を用いて次のように表す。

$$X(t) = X(\omega) \exp\{i(\omega t + \varepsilon)\} \quad (1)$$

ω , t , ε は、それぞれ変調の角周波数、時間、初期位相を表す。 $X(t)$ に伴う、温度等の熱力学量の変化を $Y(t)$ とする。 $X(t)$ と $Y(t)$ が比例しているときに線形性が成り立っていると言い、このときの比例定数が物性量を与える。 $Y(t)$ と $X(t)$ が比例関係にあるならば、 $Y(t)$ も角周波数 ω で正弦波的に変化するから、

$$Y(t) = Y(\omega) \exp\{i(\omega t + \delta)\} \quad (2)$$

と表せる。従って物性量 Z は

$$Z = X(\omega)/Y(\omega) \cdot \exp\{i(\varepsilon - \delta)\} \quad (3)$$

となり、複素振幅 $X(\omega)\exp(i\varepsilon)$ と $Y(\omega)\exp(i\delta)$ の比で与えられる(物性量は右辺の逆数で定義されることもある)。(1)式が試料の吸収熱量、(2)式が温度ならば、(3)式の物性量は熱容量であり、(1)式が熱流、(2)式が温度勾配を表すとすれば、(3)式の物性量は熱伝導率になる。加熱と熱力学量の変化の間に位相差がある場合には、(3)式の物性量は複素数で表される量になるが、この場合も線形性は成立している。

平衡状態あるいは定常状態の物性量については上記の通りで意味が明解であるが、相転移などが関係する場合にはもう少し複雑になる。例として、過冷却状態からの結晶化に伴う潜熱が、(3)式から得られる熱容量にどのように影響するかを考える。温度変調の振幅は過冷却度より小さく、系は常に結晶化条件にあるとする。また、結晶化終了までに変調周期に比較して十分に長い時間がかかるものとする。従って、周期加熱をせずに一定温度に保った場合には、変調一周に当たる時間範囲では、結晶化速度は一定と見なせる。このような系に周期加熱をすると、過冷却度が周期的に変化する。測定している物質の結晶化速度が過冷却度に敏感であれば、周期加熱に同期して結晶化速度が大きな振幅で変化する。従って、周期加熱による熱の流入出のかなりな部分が結晶化速度の増減で相殺されてしまい、温度変化への寄与が小さくなる。これは(3)式で得られる熱容量が見かけ上大きくなることを意味する。実際には温度変化が小さくなると、結晶化速度の振幅も小さくなるというフィードバックがあり、これを考慮に入れた計算を行う必要がある。また結晶化速度の変調と温度変調とは90度の位相差があるため、(3)式から得られる熱容量は複素数となり、熱容量の大きさ(複素数の絶対値)よりも、位相の変化が顕著になる。上の場合とは逆に、結晶化速度が温度に鈍感ならば、周期加熱をしても結晶化速度はほとんど変わらず、(3)式で得られる熱容量への結晶化の影響は小さくなる。このように、周期加熱法で得られる見かけの熱容量は、潜熱の大きさだけでなく、結晶化速度の温度に対する敏感さ、すなわち結晶化速度の温度微分係数に大きく依存する。

以上のことは、化学反応熱の寄与についても当てはめることができる。化学反応の速度は、多くの場合絶対温度で決まる。温度変調の振幅は1 K以下と考えてよいから、室温以上では周期加熱による絶対温度の変化率は小さい。このため、化学反応の速度は周期加熱に鈍感であり、(3)式で得られる見かけの熱容量に対する化学反応熱の寄与は、無視し得るほど小さいことが多い。これは温度変調DSCによ

多くの測定結果で確認されている。

以上は熱容量について述べたが、(3)式で得られる他の物性量でも同様である。このことは、周期加熱法で得られる見かけの物性量から、現象の起こる速さの温度微分係数についての情報を得ることができることを意味する。このような測定が可能になることは、周期加熱法の大きなメリットである。

3. 線形性

前節で述べた $X(t)$ と $Y(t)$ の線形性は、複素物性量の解釈の前提となる重要な条件である。このことは Schick 教授のメールの中でも強調されている。線形性は、段階的の刺激に対する緩和的の応答と、周期的の刺激に対する周期的の応答を結びつける計算法の基礎となる前提条件である。この計算法は、力学緩和や誘電緩和などで標準的に用いられ多くのテキストに解説があるので、ここでは結果のみを示す。 $t = 0$ で段階的に増加する刺激が加えられたとき、速やかに変化した後ゆっくりと平衡状態に向かう応答 $Y_s(t)$ が次式で与えられるとする。

$$Y_s(t) = Y_e + \Delta Y \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

ここで Y_e , ΔY , τ は、それぞれ平衡状態の応答、緩和強度、緩和時間である。この物質に対して角周波数 ω の周期的刺激を加えた場合には、次式のような周期的応答 $Y_c(t)$ が観測される。

$$Y_c(t) = \{Y_e + \Delta Y i \omega \tau / (1 + i \omega \tau)\} \exp(i \omega t) = r \exp\{i(\omega t + \alpha)\} \quad (5)$$

ここで、

$$r = \frac{\left(Y_e + \frac{\Delta Y \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}\right)^2}{\quad} \quad (6)$$

$$\alpha = \tan^{-1}[\Delta Y \omega \tau / \{Y_e + (Y_e + \Delta Y) \omega^2 \tau^2\}] \quad (7)$$

である。(6), (7)式に見られる通り、周期的応答の振幅と位相は、(4)式の緩和的の応答を特徴づけるパラメーターである Y_e , ΔY , τ をそのまま含んでいる。従って、線形性が成立していれば、緩和的の応答と周期的の応答は、物質の同じ性質を違った実験法で見ていることがわかる。Fig.1は $Y_e = 1$, $\Delta Y = 2$ の場合について、(6), (7)式を計算した結果である。よく知られている通り、位相変化が極大となる変調周波数を中心に、1桁程度の範囲で大きな位相変化と振幅の増加が起こる。

(4)式と(5)式を結びつける計算法は、棒状試料の一端を加熱したときの他端の温度変化といった、熱伝導が関係した問題にも適用できる。これは熱拡散方程式の線形性による。ただし、この場合の緩和的の応答の形は、(4)式とは異なっ

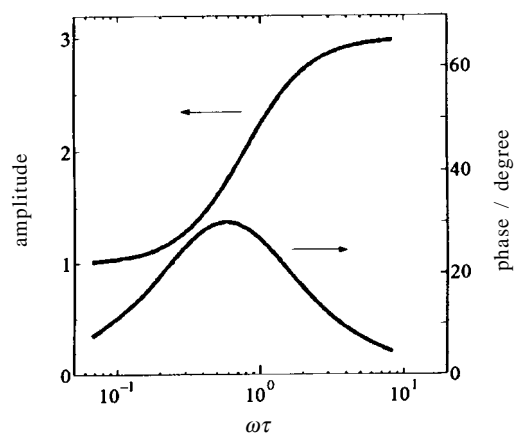


Fig.1 Dependence of r and α of eqs.(6) and (7) on $\omega\tau$.

たものになる。

線形性は、上のように周期加熱法の結果を説明するために本質的に重要な性質であるが、周期加熱の振幅が大きい場合にはこれが破綻するので注意が必要である。これは、物性量の温度依存性が無視できなくなるためである。ガラス転移のように物性が温度に対して急激に変化するような場合には、温度変調の振幅が1 Kを越えるような測定は避けるべきである。一方、周期的加熱の振幅が小さくても存在する本質的な非線形性もあり得る。(4)式の緩和時間が、段階的の刺激が正の場合と負の場合で異なっているときに現れる非線形性は、この例である。周期加熱法を用いて、このような本質的な非線形性に注目して研究を行った例は、これまでのところ報告されていないが、一つの興味深い可能性であると思われる。

4. おわりに

以上、周期加熱法ミニマムに関することを中心に述べて頂いた。本特集の他の論文から周期加熱法の大きな可能性を読み取って頂き、興味をお持ちいただいた方々には、ご自身の研究への応用をご検討いただければ幸いです。

猿山靖夫 Yasuo Saruyama
 京都工芸繊維大学繊維学部, Dept. of
 Polymer Science and Engineering, Kyoto
 Institute of Technology, TEL. 075-724-
 7738, FAX. 075-724-7738, e-mail:
 saruyama@ipc.kit.ac.jp
 研究テーマ：熱物性物理学, 高分子物
 理学