Netsu Sokutei 32 (2) 77-85

解説

ナノワット安定化DSC の開発とその応用

稲場秀明,東崎健一,林英子,王紹蘭

(受取日:2005年2月1日,受理日:2005年3月3日)

Development and Applications of a nW-stabilized DSC

Hideaki Inaba, Ken-ichi Tozaki, Hideko Hayashi, and Shaolan Wang

(Received February 1, 2005; Accepted March 3, 2005)

A high sensitivity and high resolution DSC working between 220 and 400 K with a baseline stability of ± 3 nW, with a low noise of nV order, with a quick response time of 2 s and with a temperature resolution of 0.1 mK, capable of measuring in the both directions of heating and cooling has been designed and constructed. The stability of the baseline was achieved by the use of a high sensitive temperature sensor, a precise temperature control of ± 0.1 mK, an adiabatic control, the damping devices to decrease the temperature fluctuation at the sample cell and the devices to decrease noises on the lead wires. Very fine structures of phase transitions were observed at a cooling rate of 5 μ Ks⁻¹ in the measurement of C₂₂H₄₆ by application of the nW-stabilized DSC. The measurement of the melting of C₁₅H₃₁COOH and C₃₂H₆₆ employing very small samples of μ g order was carried out as well and the results demonstrated the high sensibility of the nW-stabilized DSC.

1.はじめに

示差走査熱量計(DSC)は基礎研究,応用研究を問わず 様々な分野で利用され,装置も汎用化されてきている。 DSCの利用が多方面にわたり,装置の汎用化・簡便化が進 んでいる理由は,相変化,反応などの熱的な変化の検出を 通して材料の性質を簡便に比較的感度良く測定できるから であろう。DSCの利点は,試料が1mg程度と比較的少量 で測定可能であり,測定にそれほどの熟練を必要とせず, せいぜい数時間程度の時間で測定でき,解析もソフトが用 意され比較的簡単にできる点などが挙げられる。それらの 利点を支えているのは,試料で発生または吸収される熱量 を測定試料と参照物質の近傍に設置された温度センサーの 起電力の差として検出する原理の利点が挙げられる。DSC の感度はベースラインの安定性によって決定されるが,そ の安定性は測定試料と参照物質の温度差を測定するため相 対的なもので良い点がペースラインの安定性を比較的容易 に実現している点であろう。また,温度制御技術,エレク トロニクス技術の進歩がこれらを支えている。しかし, DSC 装置の性能は汎用の装置で十分満足されているわけで はない。酵素反応,二次元相転移,微小多段階相転移,µg オーダーの試料への応用など,DSC 装置の感度と分解能の 向上への要求が近年著しく強くなってきている。我々はそ のような要求に応えるために,ナノワットオーダーの熱流 束感度と1 mK以下の温度分解能を持ったDSC 装置の開発 を試みた。

DSC 装置には,熱補償型と熱流束型がある。¹⁻⁵⁾熱補償型 DSC では試料に熱の発生または吸収があっても参照物質の 温度と同じになるように試料または参照物質側に熱を供給 し,その単位時間当たりの供給熱量を温度の関数として記

© 2005 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

録する方法である。一方,熱流束型DSCでは試料に熱の発 生または吸収があったとき,測定試料と参照物質の温度差 を測定し,その温度差を較正実験により装置定数を求め熱 流束に変換して温度の関数として記録する方法である。熱 補償型DSCは試料と参照物質との間に温度差を生じさせな く,装置定数を決める必要がないという利点がある。しか し,試料付近に熱補償用ヒーターを配置する必要があり試 料付近の構造が複雑になること,制御の精度によって感度 および安定度が限界づけられる欠点を持つ。我々は (**) 高 感度・高分解能のDSCを設計するにあたって,構造が簡単 で制御の精度によって安定度が限界づけられることのない 熱流束型を選択した。以下,ナノワットオーダーの安定性 と1 mK以下の分解能,数秒程度の応答速度を持った熱流 束型DSC装置の設計方針と製作の実際,性能の確認と応用 測定について解説する。(**)

2. ナノワット安定化DSC の設計方針

熱流束型DSCでは,測定試料と参照物質を支える金属プロックが一定の昇温速度で加熱され,試料と参照物質の温度差は熱電対で測定される。¹⁻⁵⁾ 定常状態において,試料sと参照物質rとの間の熱流束dQ/dtは,温度差 ΔT (= T_s - T_r)に比例し,試料セルと金属プロックの間の熱抵抗Rに反比例し,それゆえ,試料と参照物質の容器を含む熱容量の差と昇温速度dT/dtに比例する。

$$dQ/dt = -\Delta T/R = (C_s - C_r)dT/dt$$
(1)

ここで,温度差 ΔT は,温度センサーの起電力差を ΔE ,熱 電能をSとすれば

$$\Delta T = \Delta E / S \tag{2}$$

となる。さらに,(1)式を用いるとΔEは次式のように表される。

 $\Delta E = -(R \cdot S) \, \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t = -K \, \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t \tag{3}$

(3)式はDSCの感度が装置定数*K*に比例することを示し,*K* は熱量計の感度を表す。

ナノワット安定化DSCを開発するためには,装置の感度 Kを大きくすること,信号のベースラインの安定性を良く することが必要である。装置の感度Kを大きくするために は,(3)式よりSとRを大きくすることが必要となる。Rの 大部分は温度センサーの熱抵抗で決まると考えてよい。そ ういう意味では感度の向上には温度センサーの選択が決定 的に重要である。感度を向上するために,Privalov⁹は約 170対の熱電対を直列に繋いでPrivalov型DSC³⁾を開発し, 生体物質測定に用いている。この場合,約170対の熱電対 を直列に繋いでいるので試料セルの体積が大きくなり,微 量な試料の測定には向かない。また,試料量が多くなると, 試料内の温度分布が大きくなることは避けられないので, 装置の分解能が悪くなるのも避けられない。その意味では この型の装置は水溶液系を主体とする生体物質測定以外で はメリットが小さいと考えられる。

我々は,半導体熱電温度センサーを選んだ。その理由は 半導体熱電温度センサーの1対当たりの熱電能が約0.43 mVK-1と大きいこと,半導体であるために熱電対などの金 属に比べて熱抵抗が大きいことが挙げられる。さらに,半 導体熱電温度センサーを18対直列にしたモジュールを使う と熱電能Sが約7.8 mVK-1となるのが大きな利点である。 この値は1対の熱電対(CAなど)に比べて約200倍である。

装置の感度 K が決まったら,次の問題はベースラインの 安定性である。ベースラインの安定性を阻害する要因とし て, 温度制御の誤差から来るもの, 熱リークの不均衡 から来るもの, ΔTを測定する温度センサーのリード線 および計測系に入るノイズから来るものがある。それぞれ の要因を減らす工夫はもちろん必要であるが,それだけで は十分でない。 の温度制御の誤差は現状では最良のもの で±0.1 mK 程度である。もし±0.1 mK 程度の温度の乱れ が直接試料と参照物質を支える金属ブロックにかかるとnW レベルの安定度での測定はできないと考えられる。そこで, 温度制御の誤差を試料セルに来るまでに何らかの手段で減 衰する工夫も必要である。このような設計の方針に基づい て,以下に述べるような装置を製作した。

3. 装置の概要

装置の概要をFig.1に示す。8) 試料と参照物質の間の温 度差△Tを測定する素子はTM1とTM2で,半導体の熱電 素子(材質はBi-Te系半導体でこの素子を18対直列に繋い だもので,起電力7.8 mVK⁻¹, Ferro. Tech. Inc.製 9500/018/012) である。なお、半導体熱電温度センサーを 熱量計に最初に応用した例は、天谷と萩原10による双子型 伝導熱量計であると考えられる。試料はTM1の上に通常A1 製の試料容器 (直径約3.8 mm, 深さ約1.8 mm) に入れら れる。試料温度に関しては試料付近の銅ブロックB1上に設 置された白金抵抗温度計TS1の温度を試料温度とみなした。 熱リークの不均衡から来るベースラインのドリフトを減ら すために,断熱制御をFig.1の白金抵抗温度計TS2とヒー ターH1を用いて行った。また,ヒーターH1は主ヒータ - / クーラーTM5の補助ヒーターの役割も兼ねる。さらに C1~C6の銅製シールドにより装置の中央部分が断熱的条 件に保たれる。低温の測定も可能にするために,装置全体 は冷凍器V2の中に収められている。精密な温度制御は白金 抵抗温度計TS3とサーモモジュールTM5を用いて行った。 TM5 はペルチエ素子で,加熱だけでなく冷却もできるため,



Fig.1 Schematic drawing of a present nW-DSC: TS1 ~ 3, Pt resistance thermometers; C1 ~ 6, copper shields; B1 ~ 3, copper blocks; B4, an aluminum block; TM1 and TM2, semiconducting temperature sensors; TM3 ~ 5, semiconducting thermoelectric modules; H1, heater; V1, enclosing metal shield case; V2, refrigerating vessel.



Fig.2 Temperature drift under adiabatic and precise control at about 300 K. The upper and lower figures show the drifts at TS2 and TS3, respectively.

昇温だけでなく降温制御も可能である。断熱制御と精密な 温度制御の制御状態の例をFig.2に示す。断熱制御は ± 1 mK程度で,精密な温度制御は ± 0.1 mK程度の温度幅の中 に収まっていることが分かる。試料と参照物質の間の温度 差 ΔT を測定するリード線と計測系に入るノイズを減らすた めに,超精密ナノボルトメータを用い,リード線の配置の 仕方,はんだの位置と均温化などの注意を払った。また, 装置が置かれている室温の安定度も重要であった。

Fig.2によると, TS3のところでは±0.1 mK 程度の温度



Fig.3 Apparatus constant K of the present DSC comparing with that of a commercial DSC. Scale of the right ordinate represents the one for a commercial DSC, whose unit is three orders of magnitude smaller than that of the left ordinate.

制御の誤差がある。 $\pm 0.1 \text{ mK}$ 程度の温度制御の誤差が直接 試料と参照物質のところに影響するのを避けるために,銅 板 と 半 導 体 の サ ー モ モ ジ ュ ー ル の 組 み 合 わ せ (TM4,B3;TM3,B2)を配置した。これは,銅板が熱だめ (大きな熱容量 C_d), サーモモジュールが熱抵抗 R_d として働 き,時定数 C_dR_d を持った積分回路が熱的に形成されたもの として機能するために温度制御の誤差が大幅に減衰し,試 料セルの金属ブロックのところでの温度の振幅が大幅に減 衰しているものと考えられる。

4. 装置の性能

装置定数Kを決定し,装置の性能について考えるために, 以下の測定と考察を行った。⁸⁾

(1), (3)式から次式が得られる。

$$\Delta E = -K(dQ/dt) = K(C_s - C_r) dT/dt$$
(4)

(C_s - C_r)は試料容器の熱容量を含んでいる。もし参照物質 が空で,試料と参照側の容器の質量が等しければ,(4)式は 次式に書き換えられる。

$$\Delta E = -K(dQ/dt) = KC_s dT/dt$$
(5)

そこで,質量の異なる単結晶アルミナを参照側と10 μ g 以 内しか質量が違わない容器に入れ,一定昇温速度でDSC 測 定を行い, ΔE を測定した。得られた ΔE ,dT/dtデ-タに基 づいて,(5)式にアルミナの熱容量の文献値¹¹⁾ C_s を代入すれ ば感度 K が得られる。我々は,10 mgのアルミナを用いた 測定と20 mgのアルミナを用いた測定における ΔE の差から Kを決定した。このようにして得られた感度 K の温度依存



Fig.4 Specific heat capacity of a single crystalline alumina. A solid line represents the reference data.¹⁰

性を市販のDSCと比較してFig.3に示す。本装置の感度が 温度に対して増加し,市販の装置で減少しているのは,温 度センサーに本装置では半導体素子,市販の装置では熱電 対を用いていることの違いに依る。感度Kの300 Kでの値 は市販のものに比べて約500倍である。これには,熱電能S の寄与が約200倍,熱抵抗Rの寄与が約2.5倍あるものと考 えられる。さらに,このようにして得られた装置定数Kと, 20 mg と30 mg のアルミナを用いた二つの測定における△E の差からアルミナの熱容量を(5)式を用いて決定した。その 結果をFig.4に示す。実線は文献値11)のデータを示し,本 測定値は1%の確度で測定されていることが分かる。次に, 300 K付近の温度で一定温度に保ったときの,本装置と市 販のDSCのベースライン安定性を比較してFig.5に示す。 本装置のベースラインの安定性は±3 nW 程度で,市販の DSCの安定性±2µW程度に比べて,700倍程度安定度が高 11

ここで, ±3 nW 程度というベースラインの安定性がどの ようにして確保されたかを考えてみたい。(5)式において, Kが300 K で0.44 VW ⁻¹であるのでdQ/dtとしてベースラ インの安定性±3 nW を代入すると,

 $\Delta E = -K(dQ/dt) = (0.44 \text{ VW}^{-1}) \times (\pm 3 \text{ nW}) = \pm 1.3 \text{ nV}$ (6)

が得られる。さらに,温度センサーの熱電能と(6)式の電位 差を(2)式に代入すると,

 $\Delta T = \Delta E/S = \pm 1.3 \text{ nV}/(7.8 \text{ mVK}^{-1}) = \pm 0.17 \text{ }\mu\text{K}$ (7)

が得られる。(6),(7)式は, ±3 nW 程度のベースライン安定 性が得られる条件下では,試料と参照物質間の温度差を検



Fig.5 Baseline stability of the present DSC and the commercial DSC at about 300K. The unit of the vertical axis is nW for the present DSC and μ W for the commercial DSC.

出する温度センサーの計測誤差(ノイズ)が±1.3 nV,試 料と参照物質間の温度差の乱れが±0.17 µK 程度であるこ とを示している。温度センサーの計測ノイズが±1.3 nV程 度である背景には, Keithley1801の精密プリアンプを使用 していること,温度センサーの計測用リード線に入るノイ ズを減らすために,リード線の線径,引き出し方などに工 夫を施していることが挙げられる。特に,線のつなぎ目に はハンダを用いたが,異種金属の接点には熱起電力を生じ 易いので,接点付近の温度の安定化に工夫した。また,試 料と参照物質間の温度差の乱れが±0.17 µK 程度であると いう事実は,銅板と半導体のサーモモジュールの組み合わ せによって形成された熱的積分回路の働きにより, TS3部 分の温度制御の誤差±0.1 mKを3桁程度減衰させているこ とが分かる。人工的に温度制御をしても±0.1 mK 程度の誤 差は避けられないが,それを減衰させる手段の重要性が明 らかである。

5. ナノワット安定化DSC の応用

5.1 微量試料の測定

非常に高価な試料とか,合成が困難で微量しか得られない貴重な試料などの場合,µgオーダーの試料で熱分析をしたい場合がある。従来はµgオーダーの試料でのDSCは困難であったが,nWオーダーのベースラインの安定性が得られれば可能になると考えられる。ここでは,パルミチン酸C15H31COOHとドトリアコンタンC32H66試料のµgオーダーの試料量での融解のDSC測定を紹介する。⁸⁾パルミチン酸の試料は東京化成工業(株)から購入した純度99.5%のもの,ドトリアコンタンの試料はWurtz 縮合法で合成し

80



Fig.6 DSC curves of C₁₅H₃₁COOH at the heating rate of 0.5 mKs⁻¹ for various amount of samples:
a, 0.57 μg; b, 1.52 μg; c, 2.28 μg; d, 3.8 μg; e, 5.70 μg; f, 7.60 μg.

た純度99.6%のものを用いた。の秤量した試料を既知量の ヘキサンに溶解し,マイクロシリンジを用いてその溶液一 定量をAI製のDSC測定用試料容器に移した。試料容器中 の溶媒が完全に蒸発するまで待ってから試料容器を封入し た。試料容器中の試料量は採取した体積から計算で求めた。 0.57~7.60 µgのパルミチン酸試料を用いて0.5 mKs⁻¹の 昇温速度でDSC測定を行った結果をFig.6に示す。融解に よる吸熱ピークが現われているが, 試料量が減少するにつ れてピーク高さが減少し, ピーク温度が低温側にシフトす ることが分かる。これは試料量が減少するにつれて, AI 製 容器底面と相互作用する試料中の分子の割合が増加し,固 化する際に試料の結晶化が進みにくくなったためと考えら れる。試料量が7.60 µg の場合にピーク高さが最大でピーク 温度が335.96 K に現われた。これはバルク試料の文献値 336.15 K ,¹²⁾ 337 K¹³⁾に比べわずかに低い温度だがほぼ誤 差の範囲内である。一方,融解のエンタルピーは45.6 kJmol - 1 とバルク試料の文献値53.4 kJmol - 1 12)に比べて かなり小さい。

1.85~14.72 µgのドトリアコンタン試料を用いて0.5 mKs⁻¹の昇温速度,339.1~343.8 Kの温度範囲でDSC測定を行った結果をFig.7 に示す。339.4 K付近に結晶から回転相への転移 ⁽⁹⁾ 343.7 K付近に回転相から液相への転移⁽⁹⁾ が見られるが,二つの相転移の試料量依存性は同じように変化し,パルミチン酸の場合と違って不規則に変化した。融解のエンタルピーは74.8 kJmol⁻¹とバルク試料の文献値79.7 kJmol⁻¹のに比べてわずかに小さいだけであった。パルミチン酸とドトリアコンタンの融点を試料量の対数に対してプロットした図をmg オーダーの試料を用いた結果と



Fig.7 DSC curves of $C_{32}H_{66}$ at the heating rate of 0.5 mKs⁻¹ around the solid-solid transition (339.4 K) and the melting (343.7 K) for different amounts of samples: a, 1.85 µg; b, 2.95 µg; c, 4.43 µg; d, 7.38 µg; e, 11.07 µg; f, 14.72 µg. The intermediate temperature range from 339.6 to 343.4 K is omitted in the figure.



Fig.8 Melting point of $C_{15}H_{31}COOH$ and $C_{32}H_{66}$ as a function of logarithm of the sample amount. The lower curve represents the data for $C_{15}H_{31}COOH$ and the upper curve for $C_{32}H_{66}$.

合わせてFig.8に示す。パルミチン酸は試料量の減少と共に 単調に融点が低下するのに対して,ドトリアコンタンでは 試料量の対数が1.2以下では融点が不規則に変化する。同様 に,パルミチン酸とドトリアコンタンの融解のエンタルピ ーを試料量の対数に対してプロットした図をmgオーダー の試料を用いた結果と合わせてFig.9に示す。パルミチン酸 では,試料量の減少と共に融解のエンタルピーが低下し, 0.57 µg では16.4 kJmol⁻¹とバルクの場合の1/3 程度になる。

Netsu Sokutei 32 (2) 2005



Fig.9 Melting enthalpy of $C_{15}H_{31}COOH$ and $C_{32}H_{66}$ as a function of logarithm of the sample amount. The lower curve represents the data for $C_{15}H_{31}COOH$ and the upper curve for $C_{32}H_{66}$.

一方,ドトリアコンタンでは試料量の減少に対する融解エンタルピーの低下の割合が小さい。これらの現象は以下のように考察される。

試料量がµgオーダーになるとパルミチン酸とドトリアコ ンタンの分子がAI製容器の底面と接する確率が大きくなる。 その結果,底面近くの分子の配列の乱れが大きくなり融点 の低下や融解のエンタルピーの低下を引き起こす。パルミ チン酸は試料量の減少と共に単調に融点が低下するのに対 して,ドトリアコンタンでは融点が不規則に変化するとい うことは,パルミチン酸分子がカルボキシル基を持ってい ることに関係しているものと思われる。A1製容器の底面に はOH 基が存在すると考えられ,パルミチン酸分子の COOH基と引力を及ぼしあい,パルミチン酸分子はAI製容 器の底面に沿って配列し, A1製容器の底面は通常µmオー ダーの乱れがあり,パルミチン酸分子の乱れが大きくなる ので, 融点が単調に低下し融解のエンタルピーの低下が大 きくなると考えられる。一方,ドトリアコンタンでは親水 性基を持たないのでA1製容器の底面との相互作用が弱く, 偶発的要因で分子の配列が決まるので融点が不規則に変化 するものと考えられる。

5.2 C₂₂H₄₆の多段階相転移の測定

ナノワット安定化DSCでは,二次元的相転移や微少な多 段階相転移などの観測にも有効である。以下にドコサン C₂₂H₄₆試料の多段階相転移についての測定結果を示す。⁷⁾ C₂₂H₄₆試料はNISTから供給されたもので,純度が99.999% のものを用いた。試料は降温速度5 μKs⁻¹(0.432 Kday⁻¹) のときは1.28 mg,それ以外の測定条件のときは2.48 mgを AI製容器に封入したものを用いた。昇温速度が0.5 mKs⁻¹



Fig.10 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ at the heating rate of 0.5 mKs $^{-1}$.



Fig.11 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ at the heating rate of 0.5 mKs $^{-1}$ on an enlarged scale.

(1.8 Kh⁻¹)のときの測定結果をFig.10 に示す。測定を数回 繰り返したがほぼ同じ結果が得られた。Peak 3 は結晶相か らメチレン基が一斉に回転する回転相への転移, peak 2 は 回転相から液体相への転移と考えられる。Fig.10 の拡大図 をFig.11 に示す。320.36 K 付近で融点より約3.11 K 高い ところに新たな吸熱ピークが見られる。これは液体相の上 に形成された表面単分子相の崩壊によるものと考えられる。 $C_{22}H_{46}$ のようなアルカンに見られる表面単分子相の存在は X 線回折および表面張力測定, 14,15 分子動力学計算 10 など により確認されている。固相に比べて液相の熱流束の絶対 値が0.3 μ W 程度大きいのは液体の熱容量が大きいことを 反映している。降温速度が0.5 mKs $^{-1}(1.8$ Kh $^{-1}$)のときの 測定結果をFig.12 に示す。 $C_{22}H_{46}$ の回転相には2 種類 (RI 相とRII相)があり, 17,18 RI相は歪んだ六方晶でRII相は六

説

解

Netsu Sokutei 32 (2) 2005



Fig.12 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ at the cooling rate of 0.5 mKs \cdot ¹, showing five peaks due to phase transitions.



Fig.13 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ at the cooling rate of 0.5 mKs $^{-1}$ on an enlarged scale, showing five peaks due to phase transitions.

方晶である。RI相は冷却方向にだけ現れることが知られて いる。¹⁸⁾ peak 2 は液体相から回転相への転移, peak 3 は RII相からRI相への転移, peak 5 はRI相から結晶相への転 移と考えられる。Fig.12の拡大図をFig.13 に示す。液相領 域で320 K付近に新たに表面単分子相の形成によると考え られるpeak 1 が観測される。Fig.12 ではpeak 3 とpeak 5 の間は平坦で何ごともないように見受けられるが, Fig.13 ではベースラインが 317 K付近を起点にして盛り上がり peak 4を形成している。これは, RI相とRII相における CH₂結合の回転運動に関連した励起によると考えられる。 励起状態の例として, CH₂結合はtrans ジグザグ構造が安定 であるが, 二つのgauche と一つのtrans が結合したキンク



Fig.14 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ around the melting point at the cooling rate of 5 μ Ks⁻¹.

(g + tg -)の形成¹⁹⁾などが考えられる。

降温速度が5 μKs⁻¹(0.432 Kday⁻¹)の316 K付近の測定 結果をFig.14に示す。peak 3が随分小さく見えるのは降温 速度が非常に小さいためである。Fig.13ではpeak 2は一つ のピ - クのように見えるが, Fig.14 では明らかに二つに分 れている。ここでは便宜上高温相をRII'相,低温相をRII" 相とした。RII'相とRII"相の違いは明らかではないが,わ ずかな構造上の違いによるものと考えられる。RII'相の 317.2 K付近にいくつかの小さな鋭いピークが見られる。こ れはC32H66の凝固の場合のにも観測されているように,液 相からの凝固がほぼ終わりかける温度領域に起きている。 この温度領域ではバルクの凝固は終わっているが, 粒界付 近ではまだ液相が残っていて,これがある温度で急に固化 するときに生成する発熱現象であると考えられる。同様の 冷却条件での顕微鏡観察において粒界が急に明確になるこ とが確認されている。⁶⁾ また317.05 K付近を拡大してみる と,同様にたくさんの小さな鋭いピークが見られる。これ は,RII'相からRII"相への転移においてバルクの転移がよ り高温側で起こり, 粒界近傍での転移が低温側でたくさん の鋭いピークとなって現われたものと考えられる。

Fig.14の316 K付近をFig.15 に拡大して示す。peak 3 がたくさんの鋭い発熱ピークからなっていることが分かる。 この原因は明らかではないが,二つの可能性が考えられる。 一つは,バルクと粒界,表面など試料内の微細な不均一性 によるもの,もう一つはこの相転移の性質によるものであ る。後者の可能性としては,RII"からRI相への転移はCH2 結合の回転に関わる転移であるが,その回転エネルギーが 分子内の末端から中央になるに従って少しずつ違い,それ が反映して相転移の微細構造を生んだと考えることもでき る。次にFig.15 の315.93 K付近の最大ピークの横軸を拡大



Fig.15 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ in the RI - RII' phase transition region on an enlarged scale.



Fig.16 DSC curve of $C_{22}H_{46}$ around 315.933 K on an enlarged abscissa scale.

してFig.16 に示す。ピークの形から分解能は0.1 mK 程度 であり,ピークの応答が0.01 mK 程度でなされていること が分かる。測定の降温速度が5 μKs⁻¹であることを考慮す ると,装置の応答速度は2秒程度である。

6. まとめと今後の展望

220~400 Kの温度範囲で働くナノワット安定化DSCを 開発した。この装置の特徴を列記すると以下のようになる。

ベースラインの安定性は±3 nW 程度で,市販のDSC に比べて700倍程度安定度が高い。

装置の応答速度は2s程度で,装置の温度分解能は0.1 mK程度である。

昇温および降温での測定が可能で,C₂₂H₄₆試料では 昇温過程と降温過程とで相転移挙動の違いが観測され た。 遅い昇降温速度の測定 (例:5μKs⁻¹)で,相転移の 微細構造など特徴ある結果が得られた。

表面単分子層の相転移の測定, µg オーダー試料の相 転移の測定が可能である。

以上のようなナノワット安定化DSC の特徴を実現するため に,以下のような装置上の工夫が寄与しているものと考え られる。

試料と参照物質との温度差を検出する温度センサーに 半導体熱電素子のモジュール(熱電能7.8 mVK⁻¹) を用いた。

断熱制御(制御誤差±1mK以内)と多段シールドで 試料セル近傍の熱リークを減らした。

昇温および降温の温度制御は,目標温度に対する制御 誤差±0.1 mK以内を確保した。

昇温および降温の温度制御の制御誤差±0.1 mKが直 接試料セル近傍の温度変動を引き起こさないように銅 プロックとサーモモジュールの組み合わせを途中に配 置することにより直接試料セル近傍の温度変動が± 0.1 μKのオーダーになるようにした。

試料と参照物質との温度差を検出する温度センサーの 出力の計測系へのノイズ,迷起電力が±1 nVのオー ダーになるようなプリアンプの選択,リード線の引き 出し方,室温の安定化などを行った。

今後,この装置の活用をさらに広げるためには,感度の 高さを利用して,二次元的相転移,多段階相転移,相転移 の微細構造の検出などが考えられる。また,装置の分解能 の良さを利用して,相転移の微細構造の検出,外部場によ る相転移への変化の測定などが考えられる。後者の例とし て,反磁性物質の相転移に強磁場をかけた場合に転移挙動 の変化が検出された。²⁰⁻²²⁾

この装置の測定温度領域の拡大,さらなる感度の上昇な どが期待されるが,それには温度センサーとして用いられ る半導体熱電素子モジュールの進歩と計測ノイズの抑制技 術の向上が欠かせないと考えられる。

文 献

- 1) 齋藤安俊著,物質科学のための熱分析の基礎,共立出 版 (1990).
- 2) 日本熱測定学会編, 熱分析の基礎と応用第3版, リアラ イズ社 (1994).
- 3) 日本熱測定学会編,熱量測定・熱分析ハンドブック,丸 善(1998).
- B. Wunderich, "Thermal Analysis", Academic press, New York (1990).
- T. Hatakeyama and F. X. Quinn, "Thermal Analysis: Fundamentals and Application to Polymer Science",

解

Wiley, New York (1994).

- K. Tozaki, H. Inaba, H. Hayashi, C. Quan, N. Nemoto, and T. Kimura, *Thermochim. Acta* **397**, 155 (2003).
- S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, S. Hosaka, and H. Inaba, *Thermochim. Acta* 408, 31 (2003).
- S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, J. Therm. Anal. Cal. 79, 605 (2005).
- 9) P. L. Privalov, Pure & Appl. Chem. 52, 479 (1980).
- 10) 天谷和夫, 萩原清市, 第1回熱測定討論会2, 双子型熱 量計について (1965).
- D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein, and E. D. West, *J. Res. Nat. Bur. Stand* 87, 159 (1982).
- G. B. Bommarito, W. J. Foster, and P. S. Pershan, J. Chem. Phys 105, 5265 (1996).
- F. O. Cedeno, M. M. Prieto, A. Espina, and J. R. Garcia, *Thermochim. Acta* 369, 39 (2001).
- 14) B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, O. Gang, and M. Deutsch, *Phys. Rev.* E55, 3164 (1997).
- 15) X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko, and M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 958 (1993).
- T. Shimizu and T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 114, 5774 (2000).
- E. B. Shirota and D. M. Singer, J. Chem. Phys. 101, 10873 (1994).
- 18) E. B. Shirota, H. E. King Jr., D. M. Singer, and H. H. Shao, J. Chem. Phys. 98, 5809 (1993).
- 19) M. D. Zoppo and G. Zerby, Polymer 33, 4667 (1992).
- 20) H. Inaba, K. Tozaki, H. Hayashi C. Quan, N. Nemoto, and T. Kimura, *Physica B* 324, 63 (2002).
- 21) S. Hosaka, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, *Physica B* **337**, 138 (2003).
- 22) H. Inaba, T. Saitou, K. Tozaki, and H. Hayashi, J. Appl. Phys. 96, 6127 (2004).

要 旨

熱流束型DSCにおいて,温度センサーに半導体熱電素子 モジュールの採用,±1mK以内の断熱制御,±0.1mK以 内の昇降温制御,試料セル近傍の温度変動を±0.1 μ Kのオ ーダーとするための温度減衰方法の採用,計測系へのノイ ズ,迷起電力が±1nVのオーダーとする工夫により,ベー スラインの安定性±3nW程度,装置の応答速度2s程度で, 装置の温度分解能0.1mK程度のDSCを製作した。この DSCを用いて, μ gのオーダーの試料量のパルミチン酸とド トリアコンタンの融解挙動を測定した。試料量が減少する につれて融点の低下が観測されたが,これは試料分子と試 料容器との相互作用によるものと理解される。また,ドコ サンの測定では,液体上単分子層の存在の検出や新しい多 段階相転移や相転移の微細構造の検出に成功した。







王紹闌 Wang Shaolan
千葉大学自然科学研究科,Graduate
School of Science and Technology,
Chiba Univ., TEL. 043-290-2599, FAX.
043-290-2519, e-mail: xinai20@hotmail.
com
研究テーマ:有機分子の熱測定
趣味 : 読書 , 詩を書く