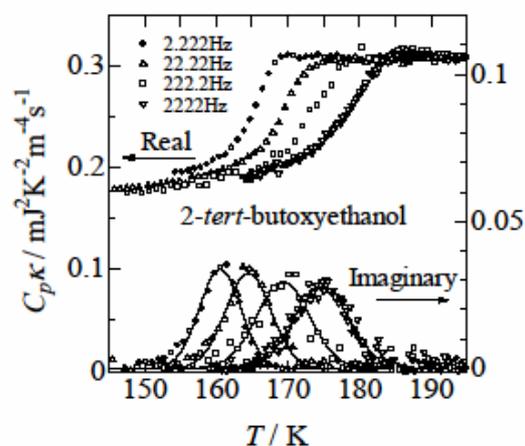


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-3. 熱物性
小項目	3-3-2. 熱容量分光法

概要（200字以内）

熱力学平衡量として定義されている熱容量を温度場に対する内部エネルギーあるいはエンタルピーの線形応答関数と考え、その周波数依存性を測定する熱容量分光法は、ガラス転移現象などにおける緩和過程を熱測定の側面から観測する新しい手法である。しかし、現状では測定精度、測定可能周波数領域が不足しており、今後のさらなる手法の改良が求められる。また、市販測定装置の開発による手法の普及も必要である。



現状と最前線

緩和現象が存在するときには、電場に対する分極の線形応答関数である誘電率に周波数依存性が観測されるのと同様に、熱容量にも周波数依存性が観測されることが期待される。実際、ガラス転移温度付近では熱容量の周波数分散が観測され、緩和過程ダイナミクスの熱的側面からの解析が原理的には可能である。しかし、誘電分散の測定において電場が光速で伝播するのに対して、熱測定の場合には熱は熱伝導方程式に従って非常にゆっくりとしか伝播しないため、試料全体の温度場を一様に変化させて測定するいわゆる交流法熱容量測定での測定周波数領域は、数Hz以下の極低周波数領域に限られていた。しかし、1985年に米国の研究者によって試料中に温度勾配が存在したままの条件での測定法が提案され、測定可能周波数領域は数kHzにまで拡大した。この手法では、試料全体の温度を変化させるのではなく、熱伝導方程式が厳密に解ける1次元熱伝導系を用い、系の一部の温度を周期的に変化させた場合の解を利用する。このため、試料全体を均一に加熱する必要が無く、熱伝導に起因した測定周波数の制限を回避することが可能となった。この際、ヒーターと温度センサーを単一の金属薄膜で実現し、ヒーターに流した交流電流の3倍周波数成分の電圧を検出して温度振幅を得ることからこの測定法は 3ω 法とも呼ばれている。ただし、測定される量は熱容量そのものではなく、熱容量と熱伝導率の積である。この手法により測定周波数領域を飛躍的に拡大することが可能となり、従来種々の緩和現象の研究において広く用いられている誘電分散測定の結果と比較できるま

でに至っている。誘電率測定では物質内の双極子モーメントの再配向運動に関係した緩和挙動の情報を与えるのに対して、熱容量分光法では内部エネルギーあるいはエンタルピーの緩和挙動に関する情報を与えることから、両者の緩和ダイナミクスを比較することにより緩和現象の微視的機構解明に向けての有用な情報が得られることが期待される。実際にグリセリン過冷却液体のガラス転移現象の研究をはじめとした低分子化合物のガラス転移現象、高分子のガラス転移現象の研究に用いられてきており、最近では高圧下でのガラス転移現象の研究に用いられた例も報告されている。しかし残念ながら、この手法が発表されてから 20 年が経過しているにもかかわらず、種々の緩和現象の研究に広く使用されているとはいえない状況にある。この理由として、試料が主に液体に限られていること、正確に測定できる周波数領域が数 kHz 以下であること、誘電率測定と比較すると測定精度が必ずしも高くないこと、測定技法が特殊で市販の装置が開発されていないことなどが挙げられる。特に、センサーの感度が低いことが問題であり、測定精度および測定周波数領域を制限している。センサー感度は電気抵抗率の温度係数で決まるため、これまでに使用されてきた金属薄膜では限界がある。これについては抵抗率温度係数の高い半導体薄膜を使用することなどにより、感度の劇的な向上が期待でき、測定精度および測定周波数領域の改善ができるものと考えられる。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
新型センサーの開発を中心とする装置の改良による測定周波数領域の数 MHz 程度までの拡大と測定精度の向上、および測定装置の市販化
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
まったく新しい手法の開発による測定周波数領域のさらなる拡大と測定精度の飛躍的な向上

キーワード

熱容量, 周波数依存性, 緩和現象, 誘電分散, 3ω 法

(執筆者: 川路 均)