

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654117

研究課題名(和文) 定常状態熱力学の検証を目指した2相共存温度の非平衡度依存性の精密測定

研究課題名(英文) Precision measurement of dependence of two-phase coexistence temperature on non-equilibriumness aiming at assessment of a possible steady-state thermodynamics

研究代表者

齋藤 一弥 (SAITO, Kazuya)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：30195979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：熱力学を現象論的に定常状態へと拡張した「定常状態熱力学」の可能性が議論されている。熱力学が平衡状態を踏み越えて発展することは人類の自然観の深化にとって極めて大きな影響をもつと期待されるが、それには現実の物質による裏付けが必須である。本研究は、現実の物質を対象として平衡状態からのはずれの効果が顕著に表れる典型物質の探索を企図した。

定常熱流または定常ずり下での熱分析的な実験手法を検討し、定常熱流下における液晶相転移温度を測定する装置を試作した。現在までの所、定常状態熱力学を必要とするような実験結果は得られていない。

研究成果の概要(英文)：Recently, an extension of thermodynamics to (time-independent) steady states has extensively been attempted with some positive symptoms. Theoretical consideration is, needless to say, insufficient as a concrete physical science. This project aimed at finding typical substances that respond prominently to the deviation from equilibrium. Thermo-analytical equipment was constructed to detect sensitively the shift of a phase transition temperature in a liquid crystalline sample under steady flow of heat. No results of measurements performed to date require the steady state thermodynamics.

研究分野：物性物理化学

キーワード：定常状態熱力学 熱分析

1. 研究開始当初の背景

近年、内外で平衡統計力学の成立史を踏まえて非平衡状態で成立する熱力学をまず発見しようという努力が精力的に行われつつある。とくに佐々と田崎は S. Sasa & H. Tasaki, *J. Stat. Phys.*, **125**, 125 ('06) において熱力学関数の定常状態への拡張可能性を現象論的に検討し(定常状態熱力学), たとえば, 2 相共存温度が非平衡度に依存してシフトする可能性を指摘した。また, 最近では微視的力学の立場からクラウジウス関係式が非平衡状態に拡張できることを示した (T.S. Komatsu, Y. Nakagawa, S. Sasa & H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 230602 ('08))。

最近の定常状態熱力学の発展を支えた「非平衡統計力学の建設の枠組みとしての非平衡熱力学建設」という思想に照らしたとき, 定常状態熱力学の成立が実証的に確認された場合, 線形応答領域を越えた非平衡統計力学の建設に向けて大きな枠組みが課せられることとなり, 非平衡状態の科学の発展にとって大きな収穫となる。熱力学は適用対象を選ばない現象論であり, 「変化の方向を予言する」という他の理論体系にない際だった特徴を有し, 哲学(自然観)にも大きな影響を与えてきた。この点で熱力学が平衡状態を踏み越えて発展することは人類の自然観の深化にとって極めて大きな影響を持つと期待される。

平衡状態とは異なる温度で 2 相共存が実現することを確認できれば, 非平衡性の特徴があらわに現れる現実の系(典型物質)を見つけたことになるので, 定常状態熱力学の成否にかかわらず, 非平衡状態の科学の進展にとって大きな貢献になると考えられる。

非平衡科学の発展のために熱力学を拡張することは大きな意義を持つが, それには理論的洞察だけでなく現実の物質による裏付けが必須である。このためには, 非平衡科学分野の研究者と問題意識を共有できると共に, 精密な実験技術, 幅広い物質群を対象とした研究経験, 実験対象物質についての取り扱いの経験, を有する必要がある。

物質科学の立場から見たとき, 熱流やずりに極端に反応する新規物質が発見できる可能性がある。現時点ではそのような物質が知られているわけではないため予想は困難であるが, 基礎・応用の両面で物質科学の新たな展開が期待できる。

2. 研究の目的

定常状態熱力学が(実り豊かな)現象論として展開できるとすれば物性が非平衡性に大きく依存する物質があってもよく, そのような典型物質は, 非平衡状態の科学の今後の展開にとって, 特別な重要性をもっていると期待される。このため, 典型物質の特定は非平衡系の科学の発展の鍵を握っている。本研究の目的は, そのような典型物質(群)を探

索することである。

3. 研究の方法

(Sasa-Tasaki の)定常状態熱力学によれば, 定常状態を特徴付ける非平衡秩序度は, 原理的には Flux-Induced Osmosis (FIO) によって直接的に定量可能であるが, 実験が最も容易な気体では効果が非常に小さいと予想されている。そこで, 本研究では FIO による非平衡秩序度の定量的かつ直接的な測定はあきらめ, 純物質の 2 相共存温度の非平衡度依存性を 2 種類の実験で精密に決定し, 典型物質の探索を行うことを企図した。多数の物質について実験を行うことが肝要であるから, 比較的簡便で申請者が長く携わってきた熱分析的技法を利用することを計画した。定常状態としては比較的制御が容易な熱流とずりを選択し, 別々に実験装置を設計, 製作することを予定した。

対象とする相転移としては, ①相転移しても定常ずりが可能なこと, ②二相共存温度の非平衡度依存性が転移エントロピーの逆数に比例すると予想されているため転移エントロピーが小さいことが望ましい。そこで, これまでの研究から相転移エントロピーが本質的に小さいことが予想される液晶相に関係した相転移を取り上げる。液体-ネマチック液晶転移はネマチック相のもつ対称性から常に(潜熱の小さい)一次転移であり, ネマチック-スメクチック転移も理論的には(潜熱が非常に小さい)一次相転移である。ただし, 測定対象となる液晶は本質的に異方的であるため, 熱流との相対的方位が問題になり得る。この点については, 試料と接する部分にラビングなど適当な表面処理を施すことによって液晶の配向を制御することとした。

4. 研究成果

[装置の検討と製作]

・定常ずり下の実験装置

ずりの発生に伴う振動, 発熱, 電氣的ノイズ等を考慮して種々の実験装置の構想を検討したものの, 可能な資金の範囲内で適当な解決策を見つけることができなかった。定常熱流下の実験装置について, 申請時に想定していなかった方式を発案できたので, 定常熱流下の実験に注力することとした。

・水晶発振子を用いた定常熱流下の装置

一般に一次転移で移り変わる 2 相には密度の差があるので, 流体に接した水晶振動子の表面に(少量の)別の相が析出すれば発振振動数に不連続なシフトが現れる。これを利用すれば, 厳密に温度制御した水晶振動子に対向配置してその空隙に液体を充填することにより, 正常融点以上の温度で相転移が進行する様子を検出できる。2 個の振動子の温度の高低を逆転することにより実験の信頼性を確認する。温度差を変化させることによ

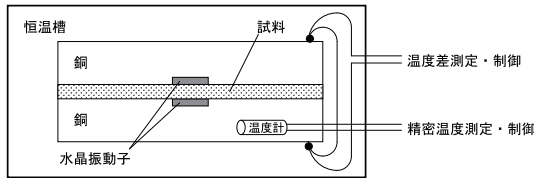


図 1. 水晶振動子を用いた定常熱流下の装置の模式図.

り熱流を変化させ、結晶化温度のシフト量の依存性を決定できると期待される。装置の中核部分は精密に温度制御された恒温槽の中に配置することを計画した (図 1)。

当初、市販の水晶振動子の利用を検討したが、液晶の粘性が大きく発振させることができなかつた (等方性液晶相では発振したので相転移の検出はできている)。そこで振動子および発振回路の改良を図り、液晶相においても発振が可能となった。しかし、発振を確保しながらの精密な温度制御が困難であることが明らかになった上に、下記のペルチェ素子を用いた装置の方が容易に作製できると判断されたのでそちらに注力することとした。

・ペルチェ素子を用いた定常熱流下の装置

定常熱流の制御と超高感度測定の可能性を検討するため、ペルチェ素子を利用した超高感度の示差走査熱量測定装置 (DSC) を試作した。ペルチェ素子は、異種金属の接合部に電流を流すと熱が移動するというペルチェ効果を利用した電気素子である。ペルチェ効果は、温度勾配下に置くと電流が流れるゼーベック効果の逆であるから、熱電対と同様の温度差センサーとして利用ができる。熱電対に比べると感度 (熱電能) が非常に大きい上に、自身が熱の流路となることにより高感度な熱流センサーとして機能することができる。これを利用した超高感度 DSC の製作例もすでに報告されている (S. Wang, et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **79**, 605 ('05) など)。

市販のペルチェ素子 (フェローテック社 9500 型) 2 個を用い、双子型の DSC を試作した。稲場らの報告を参考に温度制御壁の内側に 2 層の輻射シールドを設けた。外側には、

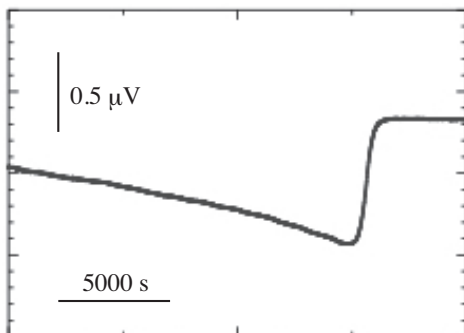


図 2. 硫酸トリグリシンの強誘電相転移に伴う熱異常の DSC 曲線 (加熱速度 2 K h⁻¹)。

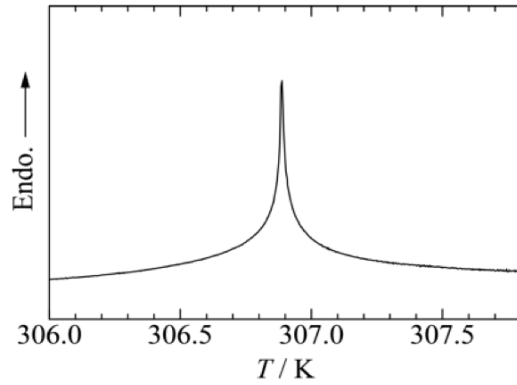


図 3. 8CB の SmA-N 相転移による熱異常 (加熱速度: 1 K h⁻¹)。

2 重にデュワー瓶を配し、再外層は発泡スチロールで外界の影響を遮断した。硫酸トリグリシンの強誘電相転移 ($T_c = 49^\circ\text{C}$) における熱容量の跳び (図 2) を利用して感度を 0.33 V W^{-1} と決定した。ノイズレベルは $\pm 5 \text{ nW}$ 程度であった。これらは市販の DSC 装置 (約 1 mW W^{-1} と $\pm 1 \mu\text{W}$ 程度) の数百倍の高性能である。得られた高感度・高分解能により、これまでに数多くの実験が行われてきた液晶 8CB のスメクチック-ネマチック相転移 ($T_{\text{ns}} = 33.7^\circ\text{C}$) の臨界現象が適切に観測できた (図 3)。この測定結果から決定した (熱容量の) 臨界指数 α は転移温度の上下ともに 0.31 となり、既存の多くの結果と整合する結果となった。この高感度 DSC については、代表者ら (Y. Yamaoka, et al., *J. Chem. Phys.*, **135**, 044705 ('11)) が見出したアルカン誘起 SmA 相への相転移における臨界現象の検討などに利用していくことを計画している。

高感度 DSC 製作の経験を基礎に、ペルチェ素子を用いた定常熱流下の装置 (図 4) の作製に取り組んだ。

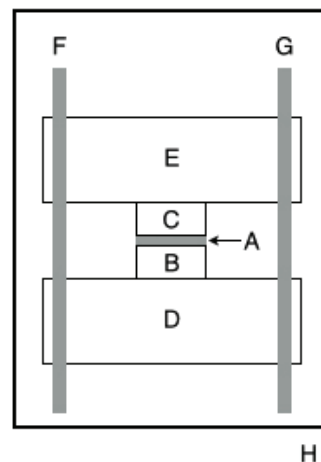


図 4. ペルチェ素子を用いた装置の模式図。 A, 試料; B, 熱流測定用ペルチェ素子; C, 熱流制御用ペルチェ素子; D・E, 銅ブロック; F・G, 試料間隔調整支持棒; H, 断熱ジャケット。

試料 (A) は 2 個のペルチェ素子 (B・C, フェローテック社 9502 型) で挟む形とした。試料の保持は表面張力による。試料の厚みは、ねじを切った 3 本の支持棒 (図では F および G) で調整できるように製作した。一方のペルチェ素子 (B) を熱流センサーとして用い、この信号 (起電力) を制御信号とした。定常熱流に必要な熱流をもう一方のペルチェ素子 (C) で維持するのに必要な入力電流を PID 制御するとともに、記録した。ペルチェ素子の温度の安定性はそれぞれを銅ブロック (D および E, それぞれ約 100 g) に装着することにより実現した。D と E の温度差は別に用意した熱電対によりモニターできるようにした。試料の加熱・冷却は、均一にヒータを巻いた温度制御ジャケット (H) を用いておこなうこととし、全体を安定な温度環境を実現するクライオスタット内 (齋藤ほか, 熱測定, **25**, 150 ('98)) に設置した。

制御信号を取得するセンサーと制御素子との間に試料が介在するため時間的遅れが必然的に発生することもあり、雑音の低減などに時間を要したが、2015 年にはいつて何とか測定が可能になった。液晶性試料について実験を行ったものの、現在までのところ、定常状態熱力学の必要性を示すような結果は得られていない。引き続き実験を継続する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者に下線)

[雑誌論文] (計 1 件) (関連する論文)

1. 齋藤一弥, 熱量測定のこれからのむけて, *熱測定*, **41**, 141-147 (2014). (第 50 回記念熱測定討論会 (9/28 - 9/30/2014)における学術記念講演に基づく総説)

[学会発表] (計 2 件) (関連する発表)

1. M. Umeyama, Y. Yamamura, S. Fujimura, M. Hishida & K. Saito, Construction of Highly Sensitive DSC and Its Application to Neat 8CB and 7CB-Heptane Binary System, The 5th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (10/27-10/29/2013, Yokohama, Kanagawa, Yokohama Media and Communications Center), p-30.

2. 齋藤一弥, 熱量測定のこれからのむけて, 第 50 回記念熱測定討論会 (9/28 - 9/30/2014, 大阪府豊中市, 大阪大学), 学術記念講演.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 とくになし

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 一弥 (SAITO Kazuya)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：30195979

(2)研究分担者

山村 泰久 (YAMAMURA Yasuhisa)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：80303337
菱田 真史 (HISHIDA Mafumi)
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：70519058