

CTA フロギストン CTA

走査型プローブ顕微鏡 (SPM: scanning probe microscope)

探針で試料表面をなぞりながら探針と試料との相互作用を検出して表面の形状や物性分布を観察する顕微鏡の総称。通常の顕微鏡が試料から離れたところにレンズを置き、レンズによって分解能を得るのに対し、SPMは、鋭くとがった探針を試料表面に近接させることによって空間分解能を得ている。そのままでは1点だけの情報しか得られないため、探針を機械的に2次元走査することによって面内のマッピングを行なう。検出する相互作用の種類や、探針を走査するときの高さ調節の方法によって数多くのバリエーションがある。走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope), 原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope), 磁気力顕微鏡 (MFM: Magnetic Force Microscope), 近接場光学顕微鏡 (SNOM: Scanning Near-Field Optical Microscope) などがその代表である。最近では表面温度や熱伝導性などの熱的性質のマッピングができるSPMも実用化されている。

SPMは、レンズを用いないことで、レンズの限界を超える空間分解能を実現している。たとえば、STMは、実空間で試料最表面の個々の原子を観察でき、SNOMは、光を用いているにも拘わらず回折限界をはるかに超えた分解能 (<50 nm) を達成している。分解能以外にも、動作雰囲気の高自由度が高い (たとえばSTMやAFMは真空中、ガス中、液中のいずれでも動作する)、表面の立体形状を定量的にとらえられる (STM, AFM) など、ユニークな特徴を持つものが多い。

((株)東レリサーチセンター 中川善嗣)

マイクロメカニカル・カロリメトリ (micromechanical calorimetry)

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に用いられる微細加工カンチレバーの「バイメタル」効果を温度検出に利用する熱量測定法。カンチレバーの材質としては、アルミニウム蒸着したシリコンや金蒸着した窒化ケイ素などが代表的である。いずれも、蒸着膜と基板との熱膨張率の違いによって、温度に応じた反りを示す。これを、レーザー光の反射方向の変化によって拡大し検出する (光てこ方式)。

カンチレバーは、サイズが小さい (通常、長さ 100 ~ 200 μm , 幅 20 ~ 40 μm , 厚さ 0.5 ~ 1 μm) ため、非常に熱容量の小さな (典型的なもので ~3 nJ K⁻¹) 温度計になる。したがって、感度が非常に高く、応答が速い熱量測定が可能となる。市販の原子間力顕微鏡 (AFM) 用カンチレバーを用いた場合、光吸収実験によって、最小測定熱量 150 fJ, 応答の時定数 0.45 ms が達成されている。理論的には、20 fJ のオーダーの熱まで検出可能であるとされる。

カンチレバー先端に試料をのせ、加熱・冷却曲線を測定することによって熱分析を行なうことができる。その場合、カンチレバーに試料をのせる前後の機械的な共振周波数の変化から試料の質量が測定可能であり、それゆえ熱重量分析を同時に行なうこともできる。

((株)東レリサーチセンター 中川善嗣)



凍結水と不凍結水

(freezable and nonfreezable water)

示差走査熱量測定 (DSC) では、凍結水と不凍結水を氷融解に基づく吸熱ピークがDSC曲線上に検出されるか否かで区別する。すなわち、十分に低い温度まで冷却することによって、隣接水分子間に氷様の水素結合が形成されるなら、その結合を切断するに必要なエネルギーがDSC曲線上に記録されることになる (凍結水)。もし、目的の水分子がその分子の置かれている状況によって周辺の水分子と氷様-水素結合を形成できないなら、DSC曲線上には何ら熱的变化が観測されない (不凍結水)。

(岡山理科大学 児玉美智子)

水分子(間)の結合様式

(bonding mode of water molecules)

水分子は最も代表的な極性分子であり、自由水として存在する水分子間には寿命の短い水素結合に基づく正四面体状の水構造が形成される。しかし、イオンや他の極性分子が共存すると、これらと水分子との間に相互作用 (イオン-双極子, 双極子-双極子) が働くために、水分子は本来の水構造を形成出来なくなる。同様にリン脂質の親水頭部と水分子間にも相互作用が働くために、この脂質の2分子膜層間や親水頭部間に取り込まれた水分子間の (水素) 結合様式も自由水とは異なってくる。

(岡山理科大学 児玉美智子)

熱分析用語

(nomenclature of thermal analysis)

DTA (differential thermal analysis) 装置試作の歴史の中で、DTAは示差熱解析とも呼ばれたと述べた。この他にも、微分熱解析と訳した例もある。differentialとanalysisの概念やその使用の歴史的経緯を考慮して現在の示差熱分析が日本語の用語として勧告され、定着している。用語は国際的には国際熱測定連合 (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry; ICTAC) 用語委員会 (現委員長ドイツPTBのW. Hemminger) で審議され、Councilで承認されてから、国際的に勧告される。国際純正応用化学連合でも公示、意見聴取の後に採択される。国際標準化機構 (ISO) の規格としても採用されている。ICTACからこれまで5種の勧告が成されたが、日本熱測定学会の用語委員会で審議され、必要なものは学会内外に公示された後、日本語の用語として採択されている。ICTACの委員会では、その後の進歩を反映させる改定が行われ、今夏のCouncilで審議される予定であり、将来は熱量測定分野の用語も取り上げることとなる。

(千葉工業大学 小澤丈夫)

DSC, QDTA

DSC (differential scanning calorimetry) は初めは商品化を行ったパーキンエルマー社の商品名であったが、装置が広く普及するに伴い、一般的な用語として使われていた。しかし、この原理を考案したフランス人はDEA (differential enthalpic analysis) と呼んでいる。一方、熱量の測定にはDTAは使えないという理論的批判があったが、熱電対を試料容器の外側に設置することで定量化できるとの反批判がなされ、定量DTA, QDTA (quantitative DTA) との命名が提案され、広く認められるようになった。また、QDTAも温度を走査して熱量測定を行うのであるから、DSCと呼んでもよいとの意見もあった。当時の国際熱分析連合 (ICTA) の用語委員会から、この混乱を解消するための用語として、前者を入力補償DSC、後者を熱流束DSCとする勧告が出されている。しかし、各国が母国語で用語を作ることは認められているから、フランスではDEAの用語がその後も使われ、ISOなどで国際的混乱を引き起こしたこともある。

(千葉工業大学 小澤丈夫)



フロギストン



CRTA

従来定着していた熱分析の用語の体系が、その後の進歩によって相応しくなくなった一因はCRTA (controlled rate thermal analysis) の考案にあると言えよう。あらかじめ定められた温度プログラムにより温度を変化させながら試料の物理的性質の変化を観測する従来の方法に対して、CRTA は試料の性質を予め定められたように変化させようとするものである。例えば質量減少速度が一定となるように、試料温度を変化させて、それを測定、記録する。分解能の向上など、その有用性は広く認められている。試料の変化によって制御されているという意味で、SCTA (sample controlled thermal analysis) という用語が後に提案された。この方法の創始者の一人であるJ. Rouquerol は、当時の用語委員会と相談して前者を用いていたが、その後の用語委員会内での議論では後者が有力になった。日本語では、それぞれ、速度制御熱分析、試料制御熱分析と訳すべきであろう (?)。

(千葉工業大学 小澤丈夫)

冷接点 (cold junction)

熱分析では、試料の温度を測定するのに熱電対が広く用いられている。一般に二種類の金属を接合し、両端に温度差を与えると、この回路の中に熱起電力が生じる。この熱起電力の大きさは、金属の種類と両端の温度差に依存する。熱電対温度計は、この熱起電力を利用した温度計で、一端を測定温度領域に入れ、もう一端を一定温度に保ち、このとき発生する熱起電力を測定し温度を計る。この一定温度に保つ接点を、冷接点または基準接点といい、昔は氷を用いて0℃に保っていた。

(理学電機(株) 桃田道彦)

温度変調熱分析

(temperature modulated thermal analysis)

1992年の国際熱分析会議で、定速での昇降温に温度の振動を重ね合わせるDSCが提案された。定温制御に温度変調を重ね合わせても良い。この新技法の名は、当初、商品化した会社の商品名であるMDSC (Modulated DSC)であったが、頭にMの代わりに、dynamic, oscillating, cyclicなどを付ける命名が続出した。現状では、温度変調DSCに定着するように思われるが、それも英国ではModulated Temperature DSCのようであり、米国ではTemperature Modulated DSCが多数派である。温度変調DSCは結果の解釈などをめぐりさまざまな議論が行われており、温度変調DSC自身は多くの問題を抱えて方法としてはまだ定着していないが、この温度プログラムは、熱重量測定、熱膨張測定やその他の熱分析にも適用され、新しい可能性が見出されているから、用語の定着が望まれる。

(千葉工業大学 小澤丈夫)