

## 熱測定討論会・第20回記念・小特集

### 熱測定への期待と提言

本会が主催する熱測定討論会は今年で第20回を迎えます。この20年間は、世界の熱測定研究が様々な変遷を見せながら進展して来た中で、わが国の熱測定がかつての後進性を次第に脱却して、国際的にも国内的にも確実な地位を占めつつある20年であったと云えるでしょう。わが国の熱測定を今後、更に発展させるためには、この時点では、これから熱測定はいかにるべきか、いかなる方向をめざすべきかについて、今一度深い思索をめぐらすことが必要ではないか。このように考えて、編集委員会は本小特集を企画いたしました。このテーマは討論会の20回を記念するのにふさわしいものであると信じます。

本小特集の執筆者は、必ずしもプロパーな熱測定の関係者ばかりではありませんが、日頃から熱測定に関心を持っておられ、さまざまの貴重な意見を寄せて下さいました。日々の多忙の中で、考えようによつては、かなり難しいテーマであるにも拘わらず、執筆を快くお引き受け下さいました執筆者の皆様と、本小特集の企画に当つて多大の御助力をいただいた、編集委員会内外の、多数の方々に、厚くお礼を申し上げます。

(編集委員長：崎山 稔)

#### 1. 第一線の研究と第一流の研究

長谷田 泰一郎\*

今後10年の熱測定に対する期待と提言を問われて、自分が10年前に何を期待していたか、それはどの程度満足させられているか、国内外の研究会などで活発な討論となつた課題は何だったか振返ってみる。私のせまい視野の中でも、たしかに大きな前進があった。ナルホドソウであったかという事になった課題のいくつかを挙げる事が出来る。しかし、一方、もっとずっと前から心に懸っていた問題で、まだそのままになっている問題がいくつもある。考えてみると、それらは、どちらかと言うと基本的という感じの問題で、さてどう手をつけてよいか分からぬ間に、日常多忙の中に埋没してしまっているのである。

近頃、しばしば、第一線の研究と第一流の研究という事を思うことがある。研究費の申請などを書く時、よく緊急度を問われる。どうやら、今これを解決すれば一つの大きな前進があると多くの人々が考える課題が、第一線を作っているらしい。その意味で、第一線にはコンザバティブなにおいてある。それに対して第一流の研究という言葉には、何かずっと個性的な香りがある。ヒラめいた重要さはあるが、緊急度は低い。

ここでは、凡庸が、第一流の研究に取組むノウハウとして「ウルトラコンザバティブな発想で、今やれる事をやる」という手法を提案しようかと思う。本当は重要で

誰かがいつかはやらねばならぬ課題なのだが、何となく緊急度が低いので、ついいつ手を付けずにいる、それにもう一つ、手をつけるには現在の技術水準ではまだ難かし過ぎると考える場合も多いようだ。しかし、ここでの提言は、どうしてもやらねばならぬ事なら一步でも半歩でも前進しようという心が道を拓くのではないかと考えるのである。

以下にいくつか、そんな例を比熱測定の中からあげて御批判をいただきたいと思う。

まず、比熱に関わっているかぎり、誰しもが常に超高精度あるいは超高感度の測定の可能性を考えていると思う。しかし、温度計の精度は勿論、その熱容量、寸法、それに測定に関わるあらゆる部所の熱伝導、加熱手段などなど数え上げればキリのない問題がある。それらを一まずおいて、私がずっと気になっている事の一つに、二次相転移臨界点近傍ではどうして比熱のピークはなまるか、というのがある。

BuckinghamとFairbankは液体ヘリウムでは化学的物理的不純物からのがれられるという事で $\lambda$ 点の直近、 $\epsilon = |T - T_\lambda| / T_\lambda$  の  $10^{-6}$  まで追込んだメモリアルな実験を行った<sup>1)</sup>。しかし、その先はカスカながらなまり始めている。この先の実験はどうしてもなければならない。一次元格子系でないかぎり、相間距離 $\delta$  は不純物にぶつかるはずはないのであるから、不純物間の平均距離が $\delta$  の伸びを喰いとめるというのは、少くともなまりの説明にはならない<sup>2)</sup>。

Friedbergらは固体結晶 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について $\epsilon = 10^{-4}$  まで進んだ。比熱測定の温度上昇を一点毎に  $10^{-5}\text{K}$  までしぶっている。試料内の熱伝導による効果をさける

\* 大阪大学基礎工学部物性物理学教室：豊中市待兼山町1-1 〒560

為、結晶の厚みは加熱板から 0.5 mm 以下にしてある。彼らは、それでも発見した最後のなまりを不純物によるとは断じていない<sup>3)</sup>。転移点真上に近づいて緩和時間が極度に長くなる所で、尚測定を深追いしようというのがこの提案である。先述のノウハウに従って、やれる所までやる余地はまだあるというのである。

同様の考え方で、ランダム系の比熱はパーコレーション極限までシャープなはずだという設問がある。池田らの詳細な実験が大きな前進を与えていたが<sup>4)</sup>、竹田らは境界濃度があると主張している<sup>5)</sup>。測定時間の問題として、尚追及せねばならない。繰り返すけれども、半ケタでも前進するのは、第一線ではないが、第一流につながるのではないか、という発想である。

次に、昇温ではなく降温による比熱測定装置の開発を考えていたが、千原らの報告があった<sup>6)</sup>。最近のスピングラスなど非平衡系かどうか、大ゲサに言えば、エルゴード・ノンエルゴード転移に対して重要な知見を与えると予想される。

時間的追及は極端な場合、パルス比熱測定が今後に大きな前進をみせると思う<sup>7)</sup>。局所温度という課題もある。

この局所と言う時に、前述の相転移、特に磁気相転移において、格子系の温度と磁気系の温度を同時に別々に測定する事は可能な実験である。今、竹田は磁場中帶磁率と比熱の同時測定装置を作製している。

これも緩和現象からのがれられない部分があるが、極低温における非晶系の比熱が温度の一次に比例する実験事実の集積も、今第一線を形づくっていないという意味で重要である。

最後に、最近モンテカルロや分子動力学的シミュレーションの実験がさかんである。量子系、フラストレート系などに転移点(らしいものも含めて)近傍の比熱に、現実の物質を測定している実験家にとって気になる結果が、続々と出ている。先述の局所的温度について、上田らの融解現象のシミュレーションの結果によると、融解が進む時、結晶表面に接する液層の中では、温度がはっきりと高いという<sup>8)</sup>。実験家は測定せねばならない。今後 10 年の計算機の発達を考えると、真に相補的となる実験は相互どのようなものになるか、熱測定技術は新しいライバルを得たと思う。

## 文 献

- 1) M. J. Buckingham and W. M. Fairbank, *Progr. Low Temp. Physics.*, Vol. III, (ed by C. J. Gorter), p. 80, North-Holland (1961).
- 2) S. L. Ginzburg, *Sov. Phys. J.E.T.P.* **46**, 1029 (1977); D.E. Khmel'nitskii, *Sov. Phys. J.E.T.P.* **41**, 981 (1975).
- 3) J. Skalyo, Jr. and S. A. Friedberg, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 133 (1964).
- 4) N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 1488 (1981).
- 5) K. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2554 (1981).
- 6) 好本芳和, 阿竹 健, 千原秀昭, 热測定 **9**, 57 (1982).
- 7) 石黒武彦, 热測定 **5**, 182 (1978).
- 8) A. Ueda, J. Takeda, and Y. Hiwatari, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 307 (1981).

## 2. 低温物理屋の立場から

信 貴 豊一郎\*

「熱測定討論会」が発足 20 周年を迎えるに当って熱測定への期待と提言を書くようにとのお話しでしたが、御期待に沿えるようなことはとても書けそうにありませんので、とりとめもないことを思いつくままに述べさせて頂きます。

私ども低温物理屋は、エントロピー零の状態に向って、それが減少してゆく過程に面白いことがないものかと毎日骨身を削っているわけです。中には所謂ガラス状になってエントロピーが有限のまま氷りついでしまうものもありますが、ヘリウム 3 とかヘリウム 4 のようなものはお互いの相互作用が少ない上に零点エネルギーが大きいものですから、温度が下がってもエントロピー的にはきれいな状態が保たれていて、小さな相互作用の影響が思いもよらないエントロピー減少の過程を見事に示して費れます。ヘリウムは圧力を加えることによって体積が簡単に減少しますので、それにつれて零点運動の様子も変化する筈です。それが観測される物理量にどんな変化をもたらすだろうかと云うことに取りつかれて今までやって来た次第です。特に、ヘリウム 3 は核磁気能率を持っていて種々な観測手段を与えて費れます。

この興味を押し進めてゆく中に、次々と低い温度が必要になって来ました。ヘリウム 3 クライオスタット、看板冷凍機、核断熱消磁を経て 2 段の核断熱消磁まで來りました。然し、温度が一桁下がる度に新しい低温度を使いこなすのにそれぞれ数年を費しました。これは一言で云いますと、熱絶縁と熱接触について机身についたセンスが欠けていた為であろうと思います。

“熱絶縁と熱接触”の問題は温度が低くなる程重大になって来ます。それは、温度が下がるにつれて熱緩和時間が急速に大きくなつてゆくと共に、僅かな侵入熱( $10^{-9}$  ワット程度)でも温度の絶対値と同程度の温度差を簡単

\* 大阪市立大学理学部物理学教室：大阪市住吉区杉本

に作って下さいからです。現在、数  $10 \mu\text{K}$  の温度域で最も苦労しているのは、こんなつまらない問題なのですが、私共にとって死活の重大事になっています。ヘリウムの液体や固体を冷却する際、容器の壁との間に大きな熱抵抗がでて、これが一番邪魔になります。これを減少させる一つの方法は金属の微粉を容器の中に焼結して、ヘリウムとの界面を増やしてやることです。だが、界面が増えると界面にあるヘリウムが多くなって、それがバルクなヘリウムとは異なった振舞いをすることが観測にかかるて来ました。ヘリウムの2次元膜の問題が顔を出して来たわけです。これ自身大変面白い現象ですから、それを分離できないものだろうか？ 苦しみと云うか楽しみと云うかは好みによると思いますが、温度が下がると今まで考えもしなかったことが次々に飛び出します。

界面熱抵抗を減少させもう一つの方法は、ヘリウム3を試料にする場合、容器の材料として磁性を持ったものを使うことです。界面を通じて両者の間に磁気相互作用が働き、熱伝達をよくするからです。背に腹はかえられませんので、この問題については徹底的に調べて見ました。液体ヘリウム3に少しずつヘリウム4を加えて行きますと、数  $10 \text{ mK}$  以下ではヘリウム4はヘリウム3に溶け込まないので、非磁性のヘリウム4が界面を覆い、界面磁気相互作用の効果を薄めて行きます。こんな実験をやっている中に、“超低温では液体ヘリウム3にヘリウム4は溶け込めない”と云い常識がおかしい事を示す結果が出て来ました。これは一大事と云うわけで、今度はそれを調べ始めています。

以上、熱絶縁と熱接触に悩まされている低温物理屋の私事を書きならべて下さいましたが、「熱測定」にたずさわっておられる皆様方に、多少なりともお役に立てば幸いです。この他、低温での悩みの種に温度計の問題があります。温度が下がっても応答が早く、自分自身からの熱発生が少なくて、特に磁場に影響されないものが理想的です。OH基を含んだガラスが  $\text{mK}$  領域でも電導率の変化が見られることを知り、スペッタリングでこれらの数  $1000 \text{ \AA}^*$  の薄膜を作り、コンデンサーを形成してその電気容量を測定する温度計を試作して見ました。 $\text{mK}$  領域でも応答は極めて早いのですが、熱発生が問題になること、磁場依存性があることなどがわかつて、ガッカリして開発を中断して下さいました。しかし、この問題は物理としても面白いことを含んでいると思いますので、まだまだ追求すべきであろうと考えています。“新しい実験結果は新しい武器によって作られる”と云うこととは何時の時代でも正しい筈ですから、特に吾々日本人

\*<sup>1</sup>  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

はこの事を肝に命じておく必要があるのではないかと思ひます。

### 3. 热測定研究の未来予想と提言

篠田耕三\*

热測定研究とは各種の熱力学量測定による物性研究の事と解釈し、小生の未来予想と提言をさせていただく。

昔とちがって研究者の数もふえ、比較的単純な系の研究は既にされてしまい、どうしても多成分系に研究の中心が移るものと思われる。それは単に複雑になると言うのではなく、機能を持つにはどうしてもより多成分である事が必要な場合が多いのである。気体、液体、固体状態のうちでは液体状態の系が研究対象になるでしょうから、今後は溶液系が益々重要になるとを考えられる。

それでは溶液系の中ではどの方面かと言うと、従来は溶質と溶媒が単に分子の熱運動で溶けていたものが大半であったと思うが、今後は溶質分子が機能的で一般に分子が大きく、それだけ溶媒に溶けにくく、溶質の溶媒中の単分散飽和濃度の小さい系が研究され発展するのではないかろうか。それは溶液系を小生なりに分類した表1の右側の系と考えられる。なぜならば表1左側の電解質溶液・正則溶液・正則高分子溶液などは溶媒分子と溶質分子がランダム混合するという理想化ができるいわば扱いやすい系であるので、おもなことは既に研究されたのに対し、右側の系は化学工業の進歩・生化学の進歩と共に新しい研究題目が次々と出てくるためである。研究者個人にとっても、研究室にあっても発展性ある分野の研究をする事は活気の源泉となろうし、これから育つ若い研究者には発展性のあるテーマが望ましい。研究成果もより有意義なわけである。

表1 種々の溶液の分類と比較

Molecular Solutions	Organized Solutions
分子(またはイオン)がランダム混合した系	分子の配向・排列により組織体を形成した溶液系
理想・稀薄溶液 電解質(水)溶液	ミセル溶液 親媒性液晶
正則溶液 正則高分子溶液 溶融塩溶液	ペシクル・リポソーム 可溶化系・ミクロ乳化 非正則高分子溶液 蛋白溶液・生体系
分子の配向なし、構造形成なし 非機能的、非有機体的	分子の配向・会合組織体の形成された系 機能的、有機体的

\* 横浜国立大学工学部：横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

そうはいっても新しい系の研究となると測定する対象も、手法も、また研究の進め方も変える必要が起つてくる。たとえば表1右側に列挙したような系では単に溶質の溶媒への溶解性が小さいだけでなく、溶質は親媒性の基をもっており、従来のように乾燥した2成分の混合系ではなく、溶媒に溶質を加えれば先ず水和(溶媒和)が起る。これがむしろ熱的には大きな値で、溶媒和すれば溶媒は無水の物質から水和した別の物質となり、常に溶質は一定したものでない。温度・圧力の変化に応じて溶媒と平衡にある溶質を知つて研究する必要がある点、従来の研究とは発想の転換が必要であろう。また、溶媒和によって溶質の融点は一般に非常に下がり、実用に使われる物質、生体中にある物質はほとんどが液体状態になる。その上この液体状になった溶質には一般に多量の溶媒が溶けこみ、親媒性液晶を形成したり、溶媒が更に多量に溶質相にとけこんで遂に溶媒が連続相となり溶質は親媒基を溶媒に向か疎媒基を内側にした会合体いわゆるミセルとなって分散(熱力学的平衡)する(文献1, 2)。これはレシチン・リゾレシチンに限らず蛋白においても同じ扱いができる。勿論蛋白質と磷脂質ではその性質・作用が大変異なっているが、見ようによつては電解質水溶液と正則溶液が共に溶質と溶媒の熱運動でランダム混合する点同様である様に、表1右側の溶液系にも全局的に共通の性質が認められる。右側に列挙される系の大きな特徴は溶質同士の分子会合力が熱運動よりはるかに大きく、ほとんど会合した状態で存在する事、会合配向した溶質粒子に溶媒が大量に溶けていって系が形成される事であろう。

この様に未開拓の系は従来の系に較べて理想化しにくい系であり難解複雑な系であるので、全局的な把握、現象への洞察力、新しい系を解明する独創力を必要とすると思われる。古い観念に捉われぬ、新しい頭脳をもつた若い研究者の活躍を大いに期待している。

### 文 献

- 1) 児玉, 関, *Prog. Colloid & Polym. Sci.* **68**, 158 (1983).
- 2) 篠田, 蝶田, 天谷, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 102 (1966).

### 4. 热測定への期待と提言

野 村 浩 康\*

われわれの研究室では、液体や溶液中の音波の伝播速度の吸収、あるいは光の散乱といった方法を用いて、液体や溶液の構造や、分子運動の緩和時間などに関する研究をおこなっている。

特に音波の緩和現象を取扱うとき、緩和強度  $r$  は、

$$r = \frac{(r-1)}{C_p} C_i \left(1 - \frac{\Delta V C_p}{V \Delta H \theta}\right)^2 \quad (1)$$

で表わされる。ここで  $\Delta H$  と  $\Delta V$  は音波の緩和過程に伴う、エンタルピー又は体積変化、 $\theta$  は膨張率、 $r$  は比熱比、 $C_i$  は緩和比熱容量、 $C_p$  は系の比熱容量である。われわれはこの緩和強度  $r$  の温度変化から緩和比熱容量  $C_i$  の温度依存性を求め、これから液体や溶液中の分子運動に伴う、エンタルピーや体積変化、又分子内と分子間のエネルギー移動の機構などを知ることができる。この際式(1)から明らかなように、この解析には比熱容量  $C_p$  の値が欠かせない。最近、音波の実験も進歩し、レーザ分光学を応用することによって、広い周波数帯で音速度の分散や吸収量の緩和が測定できるようになったが、データ解析に必要な比熱容量の値にはいつも苦労している。いまだに1928年版の International Critical Table のご厄介になることが多い。もちろん古いデータが悪いと言うわけではないが、一寸複雑な分子になると比熱容量のデータはほとんど見あたらないことが多い(これはわれわれの不勉強のためもあるうが)。

液体や溶液のレーリー・ブリュアン散乱を用いて、高粘調液体やガラス状態、等の液体構造や、それらの体積粘性やずり粘性の緩和機構を研究するのにも、媒体の比熱容量と共に、熱伝導率のデータが必要になってくる。液体中の分子運動の緩和時間と  $\lambda \kappa^2 / \rho C_p$  ( $\lambda$  は入射光の波長、 $\rho$ ; 密度、 $\kappa$ ; 热伝導率)の大小関係で、レーリー散乱スペクトルの帶形が大きく変化し、われわれはこの帶形の変化から、液体の構造や分子運動に関する緩和時間に関する知見をうることができ。ここでも比熱容量や熱伝導率のデータが必要となるが、特に液体の熱伝導率に関するデータは非常に少ない。

近年、溶液中の分子の局所構造の存在が注目され、数多くの議論がある。けれどもこれらの問題は、溶液中で溶媒分子と溶質分子が一様にまじり合っているのではなく局所的に、“ランダム”な状態がくずれていることに由来し、結局のところ、系のエントロピーの問題に帰着

\*名古屋大学工学部化学工学教室：名古屋市千種区不老町 〒464

する。これは熱力学の基本方程式を思ひうかべれば明らかであるが、残念なことに、われわれは、エントロピーと言う量をそのままの形で測定することはできない。畢竟、熱測定に期待する以外はない。

水溶液中のイオンや分子のまわりの水和構造の変化なども、部分モル比熱容量の温度変化が正確にわかればエントロピー変化の問題として、より直接、理解ができるようになろう。水ーアルコール系に代表される様な、二成分溶液の性質等も、正確な比熱容量のデータがあれば、また別の面からの議論も可能になることが期待できる。

液体や溶液中の分子の動的な性質を知るのに、拡散係数、粘性係数、熱伝導率と云う三つの輸送係数が重要であり、分子動力学や計算機実験でも、近年、注目を集めている。これら三つの輸送係数の中で、熱伝導率のデータの不足とその測定法の遅れは、特にいちじるしい。最近、新しい測定法の一つとして注目されている光音響スペクトロスコピー(PAS)でも、熱伝導率のデータは不可欠である。

液体構造論や溶液化学の議論や、データの解析は、どんな道筋を取るにしても、結局どこかで必ず、熱測定のデータにぶつかる。比熱容量や熱伝導率のデータにかぎらず、希釈熱、混合熱、などに代表される熱力学データの不足は常に痛感している。一寸複雑な分子や、溶液系になれば、熱測定のデータはほとんど見あたらなくなってしまう。

液体や溶液系の熱測定が多くの場合、多大な努力と根気のいる地味な仕事であり、華かなトピック性にとぼしい傾向にあることは否定出来ない。近年、日本の大学でも研究テーマのトピック的要素が重視され、ともすれば熱測定のような地味な研究分野には、光があたらない傾向が見られる。けれども、一寸古い言い方をすれば、熱測定は軍隊で言うなら歩兵の様なもので、いくら空軍がはなやかで、敵地に有効な攻撃をしようとも、歩兵が出向いていかなければ、敵地を占領したことにはならない。N.M.R.とか、X線や中性子回折の実験がいかにすぐれたものであっても、その結果の正しさをさせているのは熱力学であり、熱測定のデータなしには、いろいろな現象を完全には理解出来ないであろう。

この機会に熱測定学会への提言として、次の点をお願いしたいと思う。第一に、一人でも多くの研究者、特に若い大学院生が、熱測定にたずさわりその研究成果が、いかに地味なもので、又トピック性に欠けていても、正しく正統に評価される環境を作ってほしいこと。第二に、われわれのところでも細々と溶液の比熱容量の測定を行っているが、熱測定に関心のある、またこれから行おうとしている人達へはよき相談相手となり、また熱測定の

データを必要とするグループには、どこにたのべば、どんな測定ができるかなどの情報や紹介の労を取る機関になつてほしいと思う。さらに比熱容量、混合熱、希釈熱、反応熱、等々の熱測定に関するデータの収集・整理・公表などの労を学会として取っていただければ、われわれにとってこれ以上の幸せはない。

## 5. 物性測定に想う

片山俊\*

熱力学の基礎物性測定としては熱物性と  $P-V-T$  の測定があげられると思う。この大きな柱の一つである熱測定に関する討論会が第20回目を迎えることはまさに慶びしいことで、心から御祝い申し上げます。

理学および工学における熱力学物性の重要さは、今更いうまでもないことであるが、その応用の広さ、深さは私達が知る以上のものがある。また、将来思いがけない分野において利用されるようになってくるものもあるう。

私は化学工学の分野において気液平衡などを中心に物性測定に關係して過してきたもので、現在は物性としては相平衡測定、 $P-V-T$  測定にかかわっている。いずれの場合も温度測定が必要ではあるが、定温操作がほとんどなので、熱的にはそれほどの苦勞もない。熱測定に関しては、二十数年前、しばらくの間手製のカロリメータを用いて比熱や混合熱の測定をしていたことがある。当時なかなか入手困難であったサーミスタを用い、自己加熱を計算しながら微弱電流を流してダイヤル式ブリッジによって、懸垂型ガルバノメータとランプスケールを相手に温度測定を行ったことを思い出す。その頃にくらべると現在の電子機器の発達のすばらしさには全く驚くばかりで、その使用のし易さ、精度の高さには感心せられる。また、最新の計器を組み合せたカロリメータ、熱分析機器の多種多様さにも驚かされる。しかし、特殊な目的のための高精度な測定装置ということになると、その本体はやはり自作に頼らざるをえないのは昔も今も変りないのである。

物性測定は基本的には地味な仕事であって、ジャーナリストにさわがれるような派手さはない。しかし、そのデータはより高精度の測定結果によって置換されない限り、測定値そのものが長期の生命力を持っている。

物性データに対して何よりも大事なことはその正確さにあるであろう。たとえデータ数は少なくとも、まず信

\* 大阪大学基礎工学部化学工学科：豊中市待兼山町

頼にたるものであることが第一である。とはいものの、言葉は易く行うは難しだる。学術雑誌に掲載されている物性データの一つ一つには並々ならぬ努力が隠されているものであり、各種計器の検定、装置特性の検定からはじまって、予備実験等々…、極めて多くのステップを経てやっと辿り着く終点ということができるであろう。そして各ステップでの僅かな誤差、勘違い、見落しが、時として思いがけない程大きく物性データの値に影響を及ぼしてくることがある。物性データは、まことに高度な緊張の連続の産物といつてもよかろう。

世の中はスペースシャトルが何の苦もなさそうにしばしば往復する御代である。そして、最近ではこれも紙面においてはあまり大きなスペースで報告されなくなった。しかし、シャトルが無事に往復してくるためには、数多くの部品が正確に作動しなければならず、その舞台裏では多くの人々の緊張の犠牲があつてはじめて可能になってくることであろう。対象は大きく違っているが、いくつもの正確な働きの集積として一つの結果がえられるということから、物性測定のプロセスと相通じたものを私は感じる。

この十年程の間に、日本の科学技術レベルの上昇が世界的に着目され、それがまた、外貨獲得のもともなっていることはまことにうれしい。しかし、基礎科学、基礎工学の分野に関してはどうであろうか。歐米は歴史的な裏付けもあって、科学技術の蓄積の厚みを感じる。特に物性データの集積において、日本との差を思う。対象が基礎的なものであり、地味な仕事であればあるほど、国としてのバックアップの違いが影響しているのではないかろうか。経済成長をある程度果たした日本においては、物性測定および物性値の編集に関して、もう少し国家的協力が必要ではないかと考える。

何はともあれ、物性測定、物性研究の発展は、今後における科学技術の飛躍の基礎を作ることにはまちがいがない。

## 6. 触媒化学の立場から

田丸謙二\*

「熱測定」、これは正直に申して、物理化学の中でも、私としては最も遠くに感じている分野かも知れません。学生実験の時に中和熱を測ったのが、私の最初にして最後の熱測定でした。こんな文字通りの素人に、何を問うたのか、「熱測定への期待と提言」を書かせようとする

\* 東京理科大学理学部：東京都新宿区神楽坂1-3

〒162

るのは、どんな風の吹き回しだったのでしょうか。しかし、敢えてお引き受けする気になったのは、一つには「熱測定」が余りに違った分野だけに、素晴らしい綺麗な熱容量の結果を見るにつけて、見事に確立した熱力学の体系に、物質の状態をめこんでちりばめて行く巧緻な作業は芸術的魅力でさえあるからでもあります。

ずっと20年前は spectroscopy の全盛期でした。赤外、紫外はもとより各種の分光学が澎湃と盛り上がり、拡がって行きました。現在はそれらが、それら自身を目的とすることから、それらの手段を通して dynamics へと動いていると言えると思えます。来年度の科学の分野での有望な興味ある強調される5つの問題の中の一つに、米国では化学をとり上げその中を更に chemical reactivity ; chemical catalysis ; chemistry of life process の三つに分けています。すべて dynamics の時代に入って来た感があります。

一つの研究手段はそのまま止まっているものではなく、常に流動的に動いて行きます。初めは測定すること自体が目的になります。そのうちに、目的が手段へと移って行き、更には手段の中の一つになって行くことが一般的な動きのように思います。新しい装いを見せると思うと、もう次のころもがえの準備が進んでいます。次元をかえながらころもがえすることも少なくありません。

「熱測定への期待」の具体例を一つあげてみましょう。窒素分子はいくつかの清浄な金属面(Fe, W, Vなど)に室温でも化学吸着することが知られています。しかし、Pt, Pdなどの上には化学吸着しません。アンモニア合成のよい触媒になるかならないかは、このように窒素分子との化学的相互作用の仕方と関連することはよく言われます。しかし、一方で、案外に Pt はアンモニア分解の典型的な触媒としてしばしばデモンストレーションに用いられます。

窒素分子が Pt や Pd の清浄表面に化学吸着しないのは何故でしょうか。熱力学的にしないということとか、あるいは速度が遅くて測れないということとか、よくわかりません。そもそも化学吸着が起ららないから調べようがないということになっています。

しかし、清浄な Pt や Pd の上で  $\text{NO} + \text{H}_2$  の反応を進みると( $\text{NH}_3$  分解中でも同様であるが)、Pt や Pd の表面は専ら相当量の窒素原子によって覆われ、昇温脱離をしてもほとんど全く窒素だけしか脱離して来ない。このように吸着した窒素は案外に安定に存在し、真空中でも 200°C 以上に加熱しないと脱離して来ない。

しかしそれを水素で処理すると比較的容易に  $\text{NH}_3$  が生成します( $\text{NO} + \text{H}_2$  の反応生成物は、このように吸着窒素が脱離して  $\text{N}_2$  になったり、水素化して  $\text{NH}_3$  を生成

したり、NOと反応して  $N_2O$ となったりする。それらの相対的速さによってその選択性が決まって来る)。このように反応的には決定的にまで重要な役割をしている吸着窒素なのですが、その吸着熱がプラスなのかマイナスなのかも、間接的な推算でしか出来ていないのが現状で、吸着熱の理論的計算とのつき合せも出来ないので。熱測定がなされればと思うまことに一つの例として…ほんと一例ですが…紹介する次第です。

よく知られているように、二次元の科学として近年颯爽として登場して来た Surface Science は電子分光などの普及と共に “well-defined surface” の上でのいろいろなことが直接調べられるようになりました。表面原子の配列、組成、電子状態などわかるだけでなく、ステップの濃度を制御したり、特徴をもった表面を作り、その上の吸着、反応など様々なことが調べられるようになって来ましたが、実験上の困難さもあって、熱測定の方は大分遅れているように見受けます。二次元であるだけに表面原子は動き易いし、三次元の bulk の挙動とはいちじるしい違いがありますし、表面における化学反応の起り方、組成、起る場所(反応熱の発生する所)などなど重要なやることが沢山あるように思えます。

固体表面における反応分子の挙動を調べる手法として、分子線の手法も進歩して来て、散乱する分子、反応生成物の分子などのミクロなエネルギー状態も大分解明されて来ました。熱という言葉の意味がますます複雑になって来ますし、それだけ面白さが拡がって来たという実感が致します。「熱測定」というものが、そのような拡がりを内容的にもたらせながら、時代と共に、ますますその重要性をちりばめた「ころもがえ」の見事さを見せて頂くことを期待しています。

## 7. 基礎的有機化合物の 熱的データの欠如

細 矢 治 夫\*

この 6 月に日本化学会の化学便覧の基礎編改訂 3 版が発表された。版も B5 になり面目も一新し、かなり内容も充実したことは喜ばしい。早速 9 章の「熱的性質」を見た。だが正直いってがっかりした。これは担当者の責任ではない。データが世の中に存在していないのだ。

私は炭化水素のトポロジー的構造と物性の相関(広い意味の QSAR であるが)に長いこと興味をもって、それに関連して変な数学にも凝っている。そのため炭化水素

の異性体のいわゆる生成熱や燃焼熱には特に関心が深い。米国の石油研究所(American Petroleum Institute, API)の Research Project No. 44 は、実際に 1944 年以来綿々と炭化水素の熱力学的性質の良質なデータを出し続けており、飽和炭化水素については申し分ないが、不飽和、特に芳香族炭化水素についてはさびしい限りである。ましてや非ベンゼン系芳香族炭化水素については皆無に等しい。

本家本元がこうであるから、まして化学便覧をやである。非ベンゼン系芳香族炭化水素の化学におけるこの 20 年間の進歩には目を見張るものがある(化学総説「新しい芳香族系の化学」を参照)が、新化合物の合成は mg からせいぜい 10 mg のオーダーで試みられるのが普通なので、どんな面白い化合物ができても、それを燃やしてくれる人は皆無である。これは熱的性質に限らない。構造の変った化合物であれば、どこにどんな新しい物性がかくされているかはかり知れないものがある。しかしこれも何も試みられていない。

こういう物質の合成は芸術ともいえるテクニックを駆使するから、個人レベルでグラムオーダーの合成などは到底望めない。そこで大きな研究所や学会レベルでのビッグプロジェクトが望まれるわけである。もちろん有機化学者と物理化学者の協力が不可欠である。非ベンゼン系芳香族炭化水素は、実は一つの例として引いてみたので、これは錯体についても、あるいは生体関連物質についても全く同じことがある。そこで無機化学者も生化学者も同様に、物理化学者、特に熱測定にたずさわる人達にどんどん新しい試料を提供してドキドキするようなデータを期待するという風潮は生まれないものなのだろうか。

私は熱測定やその他の物性測定には全くの素人なので、こんな勝手なことを言っているのだが、一千万にもなんなんとする種類の化合物の中には、その物性がよく調べられているものの方がむしろ珍しいのではなかろうか。こういうプロジェクトを実行できるのは化学者以外にはいないのだから、現在の状況の原因は化学者集団の怠慢の一語に尽きるであろう。これらの基礎的データには、実用的なポテンシャルだけでなく理論的にも非常に重要な意味がある。いわゆる表面的な構造活性相関ではなく、純理論的にミクロとマクロをつなげる可能性もはらんでいるはずである。

ボルテージが上がり過ぎたので、もっと現実的にクールダウンしよう。新しい化学便覧に標準生成エンタルピーの値の載っている芳香族炭化水素は、ベンゼン・ナフタレン・アントラセン・フェナントレン・ナフタセン・クリセン・トリフェニレン・ピレン・ペリレン・ビフェ

\* お父の水大学理学部化学教室：東京都文京区大塚

2-1-1 〒112

ニル・ビフェニレンと、後はスチレン・スチルベンやアルキル基の置換したものぐらいで、非ベンゼン系になるとアズレンしかない。しかも困ったことに前の版の値と微妙に少しづつ違うのだ。新しい方が当然よいと思うのだが有効数字が減っているから迷ってしまう。

例えば、ベンゼンが  $49.04 \text{ (kJ mol}^{-1})$  から  $49.0$  へ、ナフタレンが  $78.07$  から  $77.7$  へ、アントラセンが  $129.16$  から  $128.9$  へと変っている。物質の数も少ないし、私の理論もこの僅かな違いに一喜一憂するほど精密でないので、今の段階では、だからどうだということはまだない。しかしこんな基本的な化合物について何か飄然としない気持がするのは私一人のひがみだろうか。

最後に又私の無知をさらけ出して恥の上塗りをするのだが、例えば  $1 \text{ mg}$  の試料で 4 桁の精度が出るものならば、 $10 \text{ mg}$  の試料では精度が半桁か 1 桁上がらないのだろうか。その測定を 10 回 100 回と重ねたらどうなるのか。共鳴エネルギーを出すためには精度の高いデータが必要なのだ。

私のため息をドキドキに変えてくれるためにほどれだけの規模のプロジェクトが必要なのだろうか。同じことを考えている人がいるのだろうか。いるとすればどの位いるのだろうか。疑問符だらけの文章になってしまったが、実は何年も前から考えていることなのである。

## 8. 热測定への期待と提言

倉田道夫\*

極めて複雑なガラス転移の本質を明らかにするために、時として高分子のようなありふれたガラス性物質を離れ、ガラス化が困難とされてきた物質を取りあげて問題を見直すことが必要であろう。Seki および Suga ら<sup>1)</sup>は 1968 年に、イソペンタンやメタノール、水などのガラス状態を高精度の熱容量測定に基づいて確認することに成功し、残余エントロピーの評価や転移領域におけるエンタルピー緩和の解析などを行った。またシクロヘキサンオールなどの柔粘性結晶にもガラス性結晶状態への転移が存在することを確認した。同氏らはこの一連の研究によって、低分子の純物質の場合でも、ガラス転移は平衡状態間の熱力学的相転移ではなく、観測のタイムスケールに分子運動が追随しなくなる緩和過程であることを明らかにした。

ガラス転移の本質が緩和過程であるとの見方は古くからあったが、それが確立したのは 1950 年代に行われたボリスチレンやポリ酢酸ビニルの体積緩和に対する Kovacs

の詳細な研究<sup>2)</sup>に負うところが大きい。話の都合上、この体積緩和挙動について簡単に説明しよう<sup>3)</sup>。ボリスチレン溶融体の比体積を可能なかぎり時間 ( $10^2 \sim 10^3 \text{ h}$ ) をかけて測定すると図(a)の太線  $v_\infty(T)$  が得られる。逆に 1 min 程度の時間内に所要の温度まで急冷して測定すると白丸の値が得られる。また非常に遅い降温速度 ( $-0.15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) で測定すると鎖線が得られる。面白いのは冷却をたとえば  $80^\circ\text{C}$  でとめて、試料を長時間 ( $t_a = 25$  と  $250 \text{ h}$ ) アニールした後、定速昇温 ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) を行った場合である。図に示すように体積膨張は平衡体積直線に到達した後も低い値に抑えられ、より高温側で急に膨張する。したがって定速降温および昇温の経路に沿った見掛けの体積膨張率  $dv/dT$  は、図(b)のように山をもつ。山の高さと高温側への変位は、一定の昇温速度のもとではアニール時間と共に大きくなり、また図は省略するが、同一のアニール条件下では昇温速度と共に大きくなる。ついで Sharnov と Volkenstein<sup>4)</sup> は同じ高分子のエンタルピーと熱容量が、それぞれ図(a)および(b)と同型の緩和挙動を示すと見いだした。しかし高分子物質を用いたガラス転移の基礎的研究はここまでで一段落し、その後の主役は低分子の純物質に移った感がある。

さて、緩和過程を定量的に取り扱うためには緩和時間と温度の関係、すなわち時間—温度換算則を確立することがまず必要である。この問題に対する模範解答の一つが、高分子物質の粘弹性緩和挙動から経験的にみちびかれた WLF 式である。この式は高温からガラス転移点近傍まで極めてよく成立する。しかし 1966～7 年に Plazek と Magill<sup>5)</sup> は、トリ- $\alpha$ -ナフチルベンゼンの粘度  $10^{-3} \sim 10^{18} \text{ Pa s}$  の測定を行い、転移点以下で WLF 式が成立しなくなることを示した。かつて Cohen と Turnbull<sup>6)</sup> が、自由体積のゆらぎという仮説に拠り WLF 式の解釈を与えたことは広く知られている。数年前に同じ Cohen と Grest<sup>7)</sup> が Plazek の実験値を完全に再現する新理論式を提出したこととは、まだその理論が未完成であっても注目に値する。

現在は、ガラス転移の本質が無機と有機、低分子と高分子を通じて共通なことが確立し、転移点の上下を包含する時間—温度換算関係に対しようやく手がかかるった時点のように出われる。高分子科学の分野にいる者としては、いま一度高分子物質を用いた熱力学的研究によって、ガラス状態の科学が大発展することを期待したい。

分子構造上の固有の乱れのために結晶化のおそれがない非晶性高分子は、ランダム系の典型的な存在様式であるガラス状態の研究に打ってつけの純物質と言えよう。また転移領域が室温近辺にあることは、精確度の高い熱

\* 京都大学化学研究所：宇治市五ヶ庄 〒611

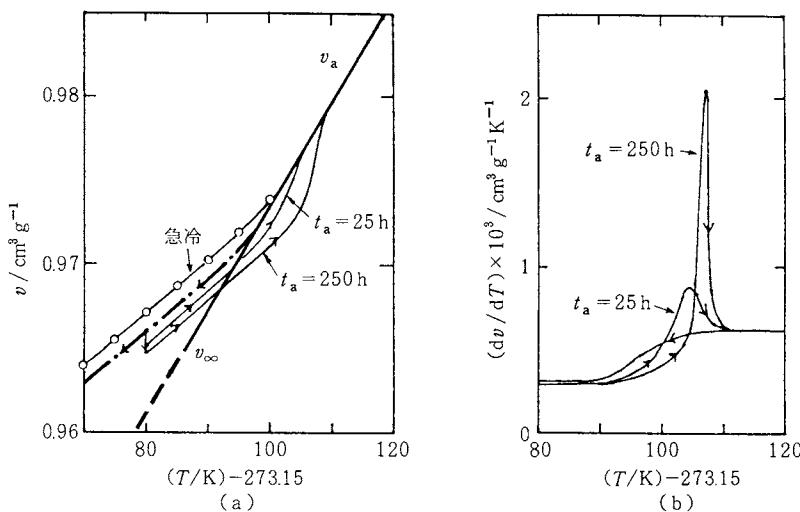


図 ポリスチレンの体積緩和(説明本文)

測定に有利と思われるが如何であろう。そして図(a)によると、平衡体積を表わす太線の延長線上に隠れているに違いない仮想転移点 $T_\infty$ の位置と性格をもう少し明らかにできないか。このパラメーターは、転移点以下の温度におけるエンタルピーの緩和速度を支配すると思われる。

もう少し問題をひろげてガラス物性質と蒸気(気体)との共存系を考えると、緩和速度は温度の他に蒸気圧によっても変化する。蒸気の脱吸収および吸収を引き金とするガラス転移の履歴現象は、種々の応用的な問題ともからんで面白そうであるが、残念ながら基礎的な知識がまだ整っていない。純度の悪い系として熱測定にはなじまないおそれがあるが、ガラス状態系の dual sorption の機構の解明に熱測定は重要な寄与をする可能性がある。

## 文 献

- 1) たとえば、関 集三、菅 宏、化学総説、No. 5, 225 (1974).
- 2) A. J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 3, 394 (1963).
- 3) J. M. Hutchinson, A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 1575 (1976).
- 4) Yu. A. Sharonov, M. V. Volkenshtein, *Soviet Phys.-Solid State*, 5, 429 (1963).
- 5) M. H. Cohen, G. S. Grest, *Phys. Rev.*, B20, 1077 (1979).

## 9. アモルファス・液体合金のキャラクタリゼーションと熱測定

鈴木 謙爾\*

結晶合金では原子は特定の定まった結合距離、結合角そして配位数をもつ多面体構造単位(結晶学では単位胞と呼んでいる)を構成し、これらが周期的規則性をもって整然と配列している。アモルファス合金では多面体構造単位中の原子間距離、結合角そして配位数はある特定の値のまわりに広く分布している。しかも、多面体構造単位の幾何学的形状は必ずしも結晶中に見い出されるものに対応していない。最も著しい特徴はこれらの多面体構造単位が極めて無秩序に配置されて、数原子距離以上の長範囲周期構造が消失していることである。液体合金の原子構造はアモルファス合金のそれをさらに乱したものであると考えられる。多面体構造単位中の原子間距離、結合角そして配位数が時間的空間的にはげしくゆらいでいる。すなわち、液体合金では多面体構造単位そのものが有限の寿命をもって生成消滅をくりかえしている。

アモルファス合金や液体合金のキャラクタリゼーションとは、上述した原子配置の空間的時間的構造を把握し、それに基づいてどのような物理的化学的性質が導き出されるかを解明することである。しかし、結晶と異なりアモルファス固体や液体においては、たとえば山登りにいくつかのルートがあって一つのルートを踏破しただけで

\* 東北大学金属材料研究所：仙台市片平2丁目1-1

は山を語れないように、一筋縄ではない多方面からのアプローチによってはじめてゴールに達することができる。この時いつも貴重な案内人の役目を果たしているのが熱測定である。

冷却速度やガラス転移温度からどのような過冷却液体の状態がアモルファスとして凍結されているかを知ったり、加熱時の吸熱あるいは発熱の経過からアモルファス固体の構造緩和や結晶化の機構が調べられることはよく知られている。熱測定は液体やアモルファス固体を扱う研究者なら誰もが一度は経験する実験である。

かれこれ 10 年程前になろうか、オーストリアのウィーン大学の Komarek 教授のグループがいくつかの多価金属合金液体の生成エントロピーの温度変化を精密に測定し、液体合金は決して構成原子の無秩序混合ではなく特定の組成をもつ化合物が生成消滅をくりかえしていることを予言した。その後数年にして液体合金中の化合物形成は X 線あるいは中性子回折実験により直接確かめられた。

米国の Bell 研究所の Chen 博士らは、金属ー金属ー非金属から成る 3 元系アモルファス合金を加熱してゆくとガラス→過冷却液体の変化が 2 段階に分れて観測されることを見い出した。金属ー金属間のガラス→過冷却液体転移が先ず低温で生じ、次に結晶化温度の近くで金属ー非金属間のガラス→過冷却液体転移が起きていると考えた。この考えは未だ確認されていないので、X 線あるいは中性子回折実験による直接的検証が待たれている。

他の物性測定の場合と同様に、熱測定とおいても精度が向上すると今までかくされていた現象が見えてくる。特に、アモルファス合金や液体合金のような複雑な系では測定の分解能を高めることは新しい発見につながる。液体やアモルファス固体のような不規則系では、塗りつぶされた平均量しか目視的測定にはかからないので、低分解能の測定で十分であるとしばしば言われているが、これは大変な間違いである。

液体やアモルファス合金のキャラクタリゼーションにおいて、将来我々が是非とも知りたいと願っているのは物性の目視的平均値の高分解能観察のみならず、局所的領域の熱測定および構造解析や化学状態分析を行いつつその場観測(*in-situ*)として実施される熱測定である。

## 10. 生体高分子研究の方向

郷 信 広\*

私は生体高分子、特に蛋白質の生体機能を物性論的に解明することを目指して、その立体構造の運動を、主として計算機を用いた理論的方法により研究しています。昨年 5 月 23~27 日スペインのグラナダで蛋白質と生体膜の熱力学に関する国際シンポジウムが開かれましたが、その中の主要テーマの 1 つが、蛋白質の立体構造の搖ぎでした。私はこれに招待されて理論的研究の報告をいたしましたが、搖ぎに関する研究のまとめを、会議の最後にるように言わされましたので、熱測定との関係を見つづ、かなり私見をまじえたまとめを致しました。以下にその時申しましたことにそった発言を記させていただきます。

熱測定と言う研究手段は、対象としている系の基礎的な構組となる量を確実に明らかにすることができます。その量は、系におこっていることの大局を把握するのに優れています。熱測定は、基礎的・確実・大局的と言う優れた性格を持っていますが、一方得られる情報の量が少ないと欠点も持っています。臨界現象のように、数個の臨界指数で、その現象の本質が余すところなく把握できる簡明な現象の場合には、得られる情報の量が少ないと欠点とはならず、自己完結度の高い強力な実験手段となります。しかし系が本質的に複雑である場合には、他の実験手段との組合せが必須になります。

生体高分子の中でも、蛋白質分子は進化の過程で洗練されて来た、分子レベルで働く複雑な機械です。いろいろな蛋白質分子の持つ機能は、高度に分化しており(特異性)、しかも個々の分子が働く状況への最適化が行われています。この様な意味で洗練された機能を、あまり構造の簡単な分子が持つことは期待できません。その意味で蛋白質分子の構造は複雑であり、その複雑な構造は遺伝情報により決定されています。蛋白質や核酸等の生体高分子の担なっている生体機能に关心を持つかぎり、これらの高分子が情報高分子であり、本質的に複雑だという側面を避けて通ることは出来ません。

生体高分子は通常多くの物理化学的要因のバランスの上でその機能を発揮していますから、その全体像を把握する上で熱測定は不可欠な実験手段です。しかし、複雑な分子機械である生体高分子の分子レベルにおける働きの様子を解明するのには、熱測定で得られるより多くの情報が必要になります。したがって生体高分子を研究するためには、他のより多くの情報を与える実験手

\*九州大学理学部物理教室：福岡市東区箱崎 6-10-1

段との併用が必要です。その様な実験手段の一つの例は、NMR 等の分光学的手段です。NMR は、スペクトル線の同定が単純にいかない点にむつかしさがありますが、原理的に多くの情報を与え得る優れた実験手段です。しかも、最近の進歩の結果、スペクトル線の同定法にも著しい進歩が見られます。ただし、NMR から得られる情報の多くは分子内の局所的な環境に関するものです。これはこの実験手段が分子内でおこっていることの大局をとらえるのには必ずしも適していないことを示しており、熱測定との併用が重要かつ強力である所以です。

多くの情報を与える他の実験手段の例として、最近進歩の著しい遺伝子操作技術の応用があげられます。遺伝子操作技術によって、任意の蛋白質中の任意のアミノ酸を他の任意に指定したアミノ酸で置き換えることが可能になります。この様な化学構造上の摂動を加えた分子に対する、立体構造および、機能上の応答を調べることにより複雑な分子機械である蛋白質の自然の設計原理を明らかにしていくことができるものと期待されます。

多くの情報を与える研究手段としては、実験ではありませんが、現在私が追求しています、経験的立体構造エネルギー関数を用いるシミュレーション技法があります。この方法は、計算機内に蛋白質分子の動いている姿を生成するのですが、最近のその実力の向上の結果、今では、高い時間・空間分解能で分子を見る顕微鏡としての能力を持つに至っています。上に述べました化学摂動に対する立体構造の静的・動的な応答も、良い時間・空間分解能で“見る”ことが出来ます。しかしこの方法も、実は、溶液内で行っている複雑な過程から一部分を切り出して来て計算しているために全体像を正確にとらえる点では能力が高くありません。その意味でこの研究手段も、熱測定とよい相補的な関係にあります。

生体高分子の機能発現機構の研究は、今後の自然科学の重要なテーマの一つです。そこでは熱測定が重要な役割を果たしていくものと思いますが、その真価は、分子に関する多くの情報を与える他の研究手段との併用によって發揮されるものと思われます。我国におけるこの分野の研究が今後も益々強力に発展することを願ってやみません。

## 11. 鉱物の熱測定への期待

溝田忠人\*

松井義人・坂野昇平氏は、1979年出版の岩波講座、

\* 山口大学工学部資源工学科：宇部市常盤台 〒755

「地球科学4」のまえがきの中で、地球科学の現状に関連して次のように述べている。『…わが国が最近15年間に、かつての西洋文明輸入専門国から一転して…重要な輸出国に化した…ところが…少なくとも一つだけ決定的な弱点を持っている。すなわち、この国は、地球科学にとって最も基本的なデータとなるはずの、鉱物の熱力学データを生産する力を、いかなるわけか持たないのである』。言い換えると、わが国の少なくとも実験鉱物学分野には、エネルギーの視点が欠けているともいえるのである。それでは、世界の状況はどうか。最近、Robinson & Haas (1983)<sup>1)</sup>は、珪酸塩鉱物の標準分子熱容量、エンタルピー、エントロピーを推定する目的で、61種の鉱物について、約160の論文から、1919年以降の比較的精度の良いデータを集めた。しかし300～800Kの間ではDSCによるデータを用いているし、熱容量とエンタルピーは精度2%，エントロピーのそれは5%より良いものを用いたとしている。これらは、熱測定の立場から見て十分とはいえない、データを利用する側にとっても決して満足できるものではないだろう。硫化鉱物など、珪酸塩以外の鉱物では、さらに悪い状況と思われる。鉱物は、自然が与えた結晶として、物質研究の初期の段階から、多くの分野で試料として使われてきた。最近では、人工合成により、鉱物として存在しない組成や構造の物質まで造られ、鉱物の出番が少なくなってきたように見える。しかし、ほとんど、万に及ぶ結晶相の集団としての鉱物を、しかも、これまで研究の不十分な熱測定の方法で扱うことは、結晶化学の歴史と対比させるまでもなく意義のあるテーマと思う。

鉱物は、希少価値が認められなければならない場合が多い。珍しい鉱物や、新しい産状のものが見出されても熱的データとして、せいぜい、DSCかDTAのチャートが示される程度では、もったいない、そのため、いくらかの貴重な試料が失われるのである。可能なら定量的数据を残したい。鉱物の熱測定が行われ難い最大の理由は、純度の良い準料が十分には得難いことがある。従来の断熱型熱量計のように数10～100gとなると、測定できる鉱物はごく少数となってしまう。現在、落下法では約300mgの試料で高温まで測定できるが、広い温度範囲の情報を得るには、連続又は断続加熱による断熱型熱量計で、当面試料1gで誤差1%を切る低温域<sup>2)</sup>、及び室温から1000Kまでの装置が目標となろう。“ミクロ化”的進行に伴い、測定対象の鉱物は、急増し得ると思う。熱測定のミクロ化の努力がなされても、鉱物分野の現状がそれに呼応しなくてはならない。しかし、X線マイクロ分析など分析機器類のミクロ化と高感度化により、従来の湿式分析やそれに伴う鉱物分離技術などが、

論文を見ている限り、この分野から脱落してゆくような気配である。近い将来を含めて、このようなマクロな技術は、熱測定の鉱物への導入には不可欠であり温存・改良されるべきである。熱測定の分野でも、今日では、データの収集と処理は、自動化しやすく、大変便利になってきた。しかし、熱量計の本体は、やはり手作りである。工作能力とアイデアの矛盾で悩むことが多い。耐熱材料など日進月歩であり、材料と技術に関する高度な能力を持つセンターがあって、共同して作ることができれば大変すばらしい。また、関連分野・周辺技術も大切で、熱測定が高精度になると周辺技術もバランス良く発達してくれないと困る。例を挙げると、試料の純度を化学分析で決める場合、熱測定の精度以上で主成分の純度を決めるのが当然であろう。精度の良さを考慮して、重量法を採用したとして、例えば酸化物の秤量型と加熱条件さえ十分に知り得るであろうか。

最近、鉱物の熱測定を目的として、1~3 g の試料で室温から 800°C 程度まで測定できる断熱型熱量計を作った<sup>3)</sup>。熱容量で 1~2% の誤差で測定できるが、はじめて測定したキューバ鉄(CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)の高温型に 170~300°C の間で熱容量の異常が見出された<sup>4)</sup>。立方晶系の S のパッキングの間の金属原子の動きと関係のある転移らしく、一種の結晶中のガラス転移<sup>5)</sup>的な現象とも考えられ、興味がある。このように、鉱物の熱測定は、多様な構造や組成に着目すると、物理化学的に面白い現象を豊富に示してくれる可能性がある。特に、中温から高温域は、地球上の鉱物の生まれた温度領域であり、熱測定の分野でも十分な研究がなされていない領域と思う。現在の鉱物学では、少なくとも、鉱物の構造に関するキャラクタリゼーションは、十分に良い精度で行うことができる、熱測定の最先端の論議にも耐える。お互いの分野の交流を深めることは、大変実り多いことであろう。

## 文献

- 1) G. R. Robinson Jr. and J. L. Haas, Jr., *Am. Mineral.* **68**, 541~553 (1983).
- 2) 菅 宏, 関 集三, 応用物理 **44**, 771 (1975).
- 3) 溝口忠人, 田中宏史, 藤井雄二郎, 島 敏史, 鉱物学雑誌 **16**, 特別号 1, 39~47 (1983).
- 4) T. Mizota, H. Tanaka, Y. Fujii and K. Koto, *Can. Mineral.* (1984) (in press).
- 5) H. Suga and S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* **16**, 171~194 (1974).

## 12. 微少量試料の比熱測定の發展への期待

宮 本 欽 生\*

熱測定討論会が 20 周年を迎えた、これまで討論会の發展に力を尽くしてきた諸先輩の感概もひとしおのことと存じます。熱測定学会に加入してまだ数年にしかならない私など、討論会や「熱測定」誌を通じて勉強させてもらうことはあっても、熱測定への提言などできる筈もありませんので、自分の専門の立場から熱測定に対する私なりの夢と期待を述べてみたいと思います。

私が昨年まで在職した大阪大学教養部地学教室の久米研究室で、地球科学の立場から熱測定を開始して、かれこれ 8 年になります。地球内部の様子を探るにはいろいろな角度からの研究が必要ですが、高温高压下における物質の相平衡関係を実験的に明らかにするのも重要な資料となります。最近の超高圧発生装置の進歩で約 30 万気圧までの静的圧力と高温が比較的安定して発生できるようになり、地下 600~700 km までのマントル層構造がかなり詳しく議論されるようになっています。とはいって問題がないわけではなく、例えば、温度圧力条件が極端になってくるとどうしても詳しい温度-圧力相図が求めにくくなりますし、果たして結晶の高圧相転移が相平衡下で生じていたか疑問が残るうえに、温度圧力検定の問題が常にあります。この様な気がかりな点について高圧実験で得た相関係を熱力学的に吟味することができれば、その信頼性を向上させることができます。我々は従来から行なっている高圧実験と平行して、高圧相転移に関連した試料の常圧における比熱、圧縮率、熱膨張率を測定し、比熱曲線の熱力学的な解析から高圧相平衡関係を求め、高圧実験で得た相図を吟味すると共に、今だ充分な相図が得られていない高圧相関係を予測してみようとしています。

精度良い比熱測定には従来断熱型装置が多く用いられていますが、この場合通常 10 g 以上の試料量が必要で、超高圧実験の様に試料量が 1 回で数十 mg しか得られないとなると一寸利用できません。この為我々の所では 10~30 mg の試料でも測定可能な内熱型 DSC (理学電機社製) を比熱測定に利用しています。現在の測定温度範囲は 150~700 K で DSC 本体にマイコンを接続し、オンラインによるデータの集積と統計処理を行ない、プロッターに比熱曲線を描かせています。DSC 本体の改良やデータ処理のソフトウェアの開発にこれまでかなり苦労

\* 大阪大学産業科学研究所：茨木市美穂ヶ丘 8-1  
(大阪吹田団地内) 〒567

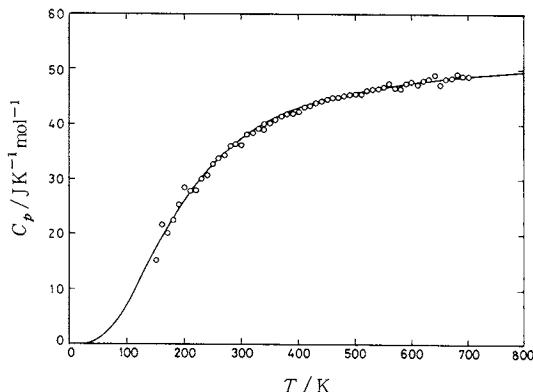


図1 DSC測定によるMgOのモル熱容量曲線  
丸印は測定データの平均値で、実線は文献値。試料量は20mgでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をリファレンスしている。

しましたが、現在では誤差約1%のデータが得られるようになっています。図1はMgOについて測定した比熱曲線で実線は文献値です。

物質の相転移に関連した自由エネルギー差の温度圧力変化を求めるには、さらにある温度での生成エンタルピー差を知る必要があります。その為 Solution Calorimetryによる生成エンタルピーの測定では世界的な権威であるArizona大学のNavrotsky教授と現在共同研究を始めています。Solution Calorimetryによる方法も、わずかの試料で測定が可能です。微少量試料の熱測定が、この大きな地球の内部構造の解明に重要な役割を果たしていくのを我々の夢とし、その実現をめざしているわけです。

DSCのメリットは高圧実験のようにわずかの試料しか得られない場合に発揮されますが、そのような特殊用途に限らず通常の試料でも比熱曲線が必要な時にはDSCで簡単に測定してみることが実現でき、材料科学への応用に役立たせるのももう一つの夢です。それにはDSC測定の安定性と精度の向上や測定温度範囲の拡張、測定の簡便さを図るソフトウェアの開発などがさらに必要です。材料科学への応用に対して、比熱曲線から得られる情報の解析手段も開発しなければなりません。又DSC以外にもいい測定方法があるかも知れません。次の30周年には微少量試料の比熱測定がpopularなものになっているのを大いに期待しているわけです。

### 13. 热測定への期待と提言

片山功藏\*

創立20周年を迎えた日本熱測定学会の热測定技術の積上げられた成果と、熱分析を中心として物理化学から金属・セラミックス・半導体・絶縁物などの材料化学、生物科学に至る広い専門分野の科学者・技術者の学会へ発展されて来た道のりを省って敬意を表し、心からお慶び申し上げる次第です。

熱測定から得られた情報が物性の研究に欠くことが出来ないのは申しまでもありませんが、特に最近世界的傾向として活発に進められているエネルギーの有効利用と新エネルギー技術の研究・開発の分野においての必要性をあげてみると、

- 太陽・地熱・石炭・水素など新エネルギー開発の場合、
    - a. 新しい材料の利用、
    - b. 高温度あるいは極低温度、そして高圧力の利用、
- を基礎にしている。

また、新技術の性能の向上を行うには、

- c. エネルギーを伝達・蓄蔵する装置の高性能化、
- d. 安全性と寿命予測のための熱応力の予知、

などの研究が必要であることは、改めて申し述べるまでもないことと思われる。

上記のa., b.の点は一に掛って、広い範囲の有望材料の熱測定に負う問題、そしてc., d.の問題も、数値解析を駆使する現代の手法では、問題とする温度・圧力条件下での材料の熱力学的および輸送性質、時には光学・放射・電磁的性質をも含んだ同一精度の正確な物性の値のセットが未知の場合には研究が進められない。熱測定から得られる情報は、エネルギー開発の動向を左右すると云っても過言ではないだろう。

どのような材料の、どのような条件下での熱物性が必要であるか、の問題は、エネルギー開発に関しては各国の資源・自然環境・エネルギー事情によって異なるのは当然であるが、熱物性値については全く国際的問題である。熱物性値の情報の必要性の強いことは、熱物性に関して、高精度・高信頼度の測定法の開発と共に、熱物性値データ間の評価と、評価されたデータをデータベース作成など普及システムの確立という問題が必要となる。

これらの問題は、水蒸気の性質について1929年に創められた蒸気性質に関する国際会議のように本来国際協力によって行われるべき問題であろうかと思われる。

\* 東京工業大学工学部：東京都目黒区大岡山2-12-1

〒152

昭59年度日本熱物性研究会会長

Thermophysical Properties(熱物性という文字との対応は必ずしも適當ではないかも知れない)に関する国際組織は、各國の歴史的経移があつて未だ確立されてないといえる位、分野によって錯相しているというのが現状である。

最後に日本熱物性研究会について簡単に述べさせて戴くと、以上のような現状をふまえ各方面の専門分野で多種の材料と研究・開発が行なわれているものの各分野と共に利用できる形に整理するために研究討議する場が必要となったとの動機で、1980年開催された日本熱物性シンポジウムを契機に発足された研究会で、今年10月には神戸において第5回シンポジウムが開催される予定である。セッションの分野も毎年広がり、研究発表・討論も具体的かつ活発化して来ているように思われる。

また1983年には同研究会が中心となり、日本学術振興会・米国科学財団共催の熱物性・評価・普及に関する日米セミナーが開催され、これらの問題について日米両国の研究者による現状の報告と討論を通じ、今後の熱物性研究の発展のため補完的協力による両国の研究と交流の途を明らかにすると共に、将来世界各国にまたがる国際協力組織をつくる基礎が見出された。

日本熱物性研究会は、現在事務局が、慶應義塾大学理工学部機械工学科長島研究室(〒223 横浜市港北区日吉3-14-1 Tel.044-63-1141 ext.3168)にあり、会員約300の若い研究会である。

創立20周年を迎えた日本熱測定学会会員の皆様に改めて御発展をお祝申し上げると共に、日本熱物性研究会への御理解をお願いする次第です。

#### 14. 熱測定への期待と提言

長 島 昭\*

「熱測定」誌も10巻を越えて、熱測定学会がいよいよ発展の一途をたどっているのは喜ばしい限りである。ここまで発展させるために尽力された関係者の方々のご苦労は大変なものであったことであろう。

思えば学会となる前、まだ研究会の頃のあの赤や緑のニュースレターを、私も非常に新鮮な印象をもって毎号読んでいたことを思い出す。一角をホッチキスでとじただけで、今の会誌とくらべると粗末なものであったが、いかにも若々しい感じがあふれていた。当時、私は流体熱物性の研究に従事しながら、特に米国と日本の研究環境の違いを痛感させられていた。米国での流体や固体の

熱物性研究の確立した地歩、研究者の意気込みにくらべて、日本の主要学会では熱物性あるいは熱物性値の研究がほとんど表面にはあらわれていないことに失望していた。その時に、熱測定研究会のことを知り、そこに熱物性という言葉が、目的か趣旨のひとつとして記されているのを見て大きな期待を抱いたものであった。

我々は過去をふりかえって今後の指針を見出すこともある。熱測定研究会の初期の魅力のひとつは、創立以来年も浅く、方針や運営方法や会員層がまだ固定していくなくて、それだけに、何でも新しいことが取上げてもらえそうな夢に満ちていたことであったように思う。この点は現在、学会として立派な地歩を確立したのは大変良いことであるが、一方では守備範囲が定着して、初期の学際的な夢や熱氣が若干薄くなったのが気にならないでもない。とはいっても、私自身としてはこれまで会の発展に何も寄与していないので、生意気なことはいう資格はないのであるが。

さて、話をもう少し具体的にして、熱測定への期待というか、熱測定学会への期待を1~2記させて頂く。熱測定というのはずいぶん広い可能性をもった分野であると思う。応用分野で対象とする物質も広いわけだが、これまでのところ、動力機関の作動流体などはあまりとりあげられていない。これは参加される方が、化学、生物関連が多く、機械、化学工学関係が少ないともよるのであろう。最近は新しいエネルギー源やエネルギー有効利用の応用に関して、機械や動力に関する人の眼が、新しい作動流体を発見しようという方向に向いている。もしも熱測定の研究から新しい作動流体のヒントが次々に得られたならば素晴らしいことだと思う。

流体や固体の熱物性、熱物性値の研究は、熱測定とは一枚の紙の裏表の関係にあると思うが、それにたずさわる人の対応やアプローチの仕方には微妙な違いが認められる。もちろんこれは全体としての話で、個々の人は話は別である。熱測定討論会の発表では、個人的な印象であるが、特定の方法、特定の種類の装置と研究内容との結びつきがかなり強く感じられる。つまり、一方ではある手法、装置の確立や改良への絶えざる努力、そして他方では確立したとされる装置を使っての沢山の研究、ということである。これは強い連帯感を生むと同時に、境界線上の研究者にはやや入りこみにくい印象を与えるのではなかろうか。一工夫して頂けると大変有難いことだと思う。

会誌「熱測定」は毎号興味深く読ませて頂いているが、今後期待したい記事として、国外の研究情勢や国際会議のバックグラウンド的な解説がある。国内の学会については、学会誌が公式的な記事だけ載せても、講演会場で

\* 慶應義塾大学理工学部：横浜市港北区日吉3-14-1  
〒223

のやりとりや、懇親会での話、委員会の経過説明などを通じて、我々は幅と奥行きのある理解に達することができる。しかし、国際会議などは参加の機会が限られることが多いため、公式的報道だけでは判断が十分にできない。

提言など述べられる柄ではないので、印象めいた期待を1~2述べただけになってしまったことをお許し頂きたい。熱測定学会の発展を真に喜んでいる者の一人として、関係者のご努力に感謝すると共に、今後ますます幅広い発展をしていくことを願っている。

## 15. 熱分析機器—ユーザーとメーカーへの提言一

神戸 博太郎\*

熱分析の起源は19世紀末の示差熱電対の考案によるDTAの出現におかれている。ついで20世紀初めから熱天秤によるTGが行われた。何れもある量(熱力学的または物理的性質)の温度依存性を測定記録する方法の発想に基づいている。このように熱分析は当初から機器の考案の上に開花したものである。ICTAの定義においても、熱分析は「何の量を計るか」という基本的な原理により、いくつかの技法に分類されている。

一方熱分析でもう一つ大切なことは、量の温度依存性を求めるときに、温度を時間に対して一定のプログラムに基づいて変化させ、対応する量の変化を連続的に測定することにある。温度変化のプログラムは一般に温度を時間に対して直線的に(一定の速さで)上昇または下降させる方法がとられる。熱分析がダイナミックな方法であると呼ばれる理由はここにある。熱分析と古典的な熱量測定法との違いは広い温度範囲での測定が短時間に完了することにある。ダイナミックな方法を精密に行うには、温度変化の厳密な制御と測定量の連続した記録が必要である。1950年代以後の電子技術の進歩により、これらを実施する機器があいついで市販されるようになり、今日の熱分析技術が出来上がった。このとき現代の熱分析が始まったというべきであろう。

現在、熱分析に利用出来る量は、ほとんど開拓しつくされた感がある。何れの機器メーカーもこれらのすべてが行えるように努力している。どのメーカーの機器をみても、共通の温度制御用と記録用のモジュールをもち、これに測定原理によって異なる量の電気量への変換が行われるトランジスタ・モジュールを備えており、ほとんど違いがない。この面ではメーカーによる特長はあ

まりない。

このような現実を踏まえて、私は機器のユーザーに次の提言をしたい。ユーザーは熱分析機器を購入するに当って、一体自分たちは何をやりたいのか、十分に考えてほしい。メーカーが供給出来るからといって何がなんでもDTA、DSC、TG、TMA、TSA、TD、TO、TE、TM等々のすべてを備える必要はないのである。化学反応を伴わない現象の解析にはTGは必要がない。当面はDSCだけで間に合うのに、メーカーに対してTGモジュールの添付を要求する。このような無自覚なユーザーのために、機器メーカーが同じようなモジュールの開発を開け、かえって各社の特長ある製品の開発が遅れたことは否めない。機器を購入するのに無やみに「万能型」を要求することは無意味であり、現実的でないことを、ユーザーはよく考えてほしい。

同じことを裏返してメーカーへの提言をする。他のメーカーがよい機器の考案をしたからといってすぐ真似をしないでほしい。それにしても、現在実用化されている多くのトランジスタ・モジュールのなかで、わが国で生れたアイディアによるものがほとんどないという現実はどうしたものであろうか。メーカーの将来の機器への発想のもっとも重要なポイントはここにある。今まで熱分析に使われていなかった新しい量の開発、これこそ今後の課題である。これからはあるメーカーが新しい構想で新しい機器を生みだしたとき、他のメーカーは直ちにこれに追随しないで、別の新しい構想を生みだすように努力してほしい。こういう気風が出来れば新しいアイディアに価値を生じ、わが国独特の機器が生まれ、世界の市場にも通用するようになるであろう。

企業であるから売上をきそるのは当然かもしれないが、技術の世界であることを常に念頭においてほしい。

最後にユーザーとメーカーの両方に一つの問題を出してみたい。問題は温度の測定法である。在来の温度測定法は体積、熱起電力、電気抵抗、ピエゾ振動等によっている。何れも温度の測定点で温度に依存する量を電気量に変換し、これを系外に導きだして測定・制御・記録を行う。この際一般的にいえることは、何れも電流を取り出すためにリード線を必要とし、これが熱のリークの原因となること、温度の測定点と熱分析量の測定点とが必ずしも同一でなく温度差が生ずることなどの難点から逃れられない。この分野で新しいアイディアが出現することを切に期待したい。

\* 群馬大学工学部：桐生市相生町1-5-1 〒376

## 16. 装置開発と研究者の夢

菅 宏\*

仁田研究室に配属となって与えられたテーマは「結晶の相転移」であった。自家製のガラス製 DTA 装置を用いて種々の試料を手当り次第、熱挙動の多様性を調べることから始めた。温度差と温度を共に検流計で検出し、そのフレを時間の関数として測定する単調な仕事であるが、未知のピークが現れるのが楽しみであった。結果をグラフ用紙にプロットするにはかなりの時間がかかり、その手間が自記式 DTA 装置を試作する駆動力となった。検流計のフレを 2 個の光電管で受け、常に定位位置を保つよう負帰還直流電流を記録計に書かせる方式で、記録計の製作も含めて 1 年がかりで昭和 31 年に完成した。その年に早大・大坪研究室に Leeds & Northrup 社製全自動 DTA 装置が輸入されるというニュースが伝わった。

当時、熱容量は伝導型カロリメータで測定していたが、精度は出るもののは確度が低く、再現性の乏しいに悩まされた。文献で知った断熱型カロリメータの確度の高さに驚き、それを開発することは当時の大きな夢であった。6 年後、阪大に極低温実験室が設置された時、この夢は実現された。当時は外国でも断熱型カロリメータは 2 人がかりで測定されていたが、電子管技術を最大限に取入れて one-man operation を目標とし、2 年がかりで完成了。確度もますますあり、安心して熱容量データが発表できるようになった。しかし、ミュラーブリッヂと検流計で 0.1 mK の温度分解能を得るには、かなりの集中力と目の酷使が要求され、熱容量の全自动測定が新しい夢となった。特にガラス転移に伴うエンタルピー緩和を定量的に測定するには長時間の連続測定が必要になり、ライデン大学に留学した際に使った簡易式データ集録装置が、ますますその夢をふくらませた。

英国で全自动抵抗ブリッヂが開発され、それが購入可能となった時にこの夢は実現した。岸本耕二博士(現花王石鹼和歌山研究所)がインターフェイスの製作、プログラムの開発など 3 年がかりで完成した。更に、低温度を長時間に亘って作り出すには冷媒を何回も移送する方式は極めて不便となり、市販のクライオメックをクライオスタッフに内臓させることが新しい夢となった。ルント大学の故 Sunner 教授もこれには大きい興味を示され、阪大ご滞在中に大阪酸素 KK に見学にいったことを思い出す。これは守屋慶一博士によって、思ったより簡単に実現した。

且て、物質の第三法則を決定するには高純度試料 20 g

\* 大阪大学理学部：豊中市待兼山町 1-1 〒560

程度を必要とした。これは試料の調整だけでも難事業であり、特に貴重試薬や合成困難な物質となると断念せざるを得ず、その切歎扼腕の思いがミクロカロリメータ開発への駆動力となった。これは松尾助教授の努力で次第に満足な方向へと進みつつある。より低い到達温度への夢は徂徠助教授によって開拓されつつある。同時に新しい夢が生まれるようになった。断熱制御技術は次第に改良され、試料の温度安定性は著しく高められたが、これにも限度がある。断熱条件改良の 1 つの極限は、試料容器から導線を一切無くすることで到達されるを考えるのである。つまり、無接触測温、無接触均一加熱である。フォノンを通じての熱伝達で避けられない局所過熱に伴う多くの困難(例えば一次相転移における熱平衡達成の困難)も、この技術によって解決するであろう。この夢の実現にはどの位の時間がかかるか、現在のところ想像もつかない。しかし、これ迄の限られた経験に照らしても、その当時には不可能とも思えた夢も、必ず時代の進歩、周辺技術の発展に支えられて実現したことである。目標を置くこと、夢をもちそれを心の中で育むことが不可欠の要素ではないかと、つくづく感じるのである。夢は個人個人によって違うから、例えば私の代りに対照的性格をもった友人 A 君が同じ道を歩いたら、どのような展開の軌跡を画いたであろうかと想像することは楽しい空想である。仁田先生が最後の講演会で述べられた「科学は人間が創るものであり、科学史の研究は従って、人間とは何か? の研究である」と云う言葉が沁々と思い帰されるのである。

最近、某大学のさる教授から、DSC 購入の件で相談を受けた。我国の機器メーカー A 社と B 社の両製品を比較すると、感度、使用温度範囲など、カタログで見る限り殆ど同じで、値段の方も同程度、どちらを選べば良いかという質問である。これには返答に窮した。A、B 両メーカーの技術者が全く同じ夢を持つとは想像すら出来ないことである。A 社製品にはない特長を持たせることによって B 社の存在価値があり、その技術者が長年培ってきた開発の夢が生かされるのである。科学に限らず、どんな学問でもその性格は常識を離れることであろう。これまで当たり前とされてきた概念や手段を越すことによって認識の限界を突破する。これが創造であり、科学に携わる者の喜びと感ずるところである。常識を破ることに対する不安を乗り越える勇気なしには、創造の世界に生きられないのである。隣りの庭のバラが、どんなに赤く美しく見えようとも、違った色の花を我が家の庭に、もっと美しい色で咲かせようではないか。たとえ、どんなに時間がかかるとも!

## 17. 高分子熱分析と機器開発メーカーへの提言

上出 健二\*

熱分析が研究者の研究手段として利用されるようになったのは1960年代後半である。従来の示差熱分析に代って、1964年のWatsonらの発明を基礎に、直接熱量検知方式の示差走査熱量計(DSC)がPerkin Elmer社より市販されたことが原因である。このように、一機器メーカーの新製品が、それ以降の熱分析の歴史を全く書きかえたのは他にあまり例を見ない。熱分析は高分子材料の構造研究に特に有効で、1960年代のうちに高分子の熱分析法の基本的な事柄はほぼ出つくしたかのように見える。逆に、現在我々が持っている高分子の熱的性質についての知見はDSCの出現に負うところが極めて大きい。1970年代はこの熱分析技術が更に普及し、工場の生産管理や製品の品質検査の手段として採用されると同時に、高分子以外の他の分野にも目ざましく利用されるようになった。1980年代に入って、高分子の熱分析は一つの曲り角に来ているように思う。これは市販の装置の性能の向上が飽和に達しつつあることにも関係がある。従来タイプのDSCの普及型を大量生産することが、勿論、企業としての機器メーカーにとっての重要な経済活動の一つであることは十分理解できるが、では現在市販の熱分析装置はもはや十二分の性能を備えたものであろうか。決してそのようには見えない。

もっと広い測定条件下における熱分析が今後益々必要となる。例えば、一定試料長または一定張力下、または超高压下や、液体に浸漬した状態におけるDSC測定などは現在でも不可能か、ほとんど不可能であり、低温(-50°C以下)、高昇温速度(300°C/min以上)の高精度で再現性のある熱分析測定もまだ困難である。新素材を開発する際、熱分析をより有効な研究手段にするためには上述の諸点の性能改良は不可欠である。このためには、機器開発のための一種の共同研究や国の援助も必要である。我が国の経済力が先進国に位置づけられてから久しい。それにしても、国産熱分析機器はまだ国際社会をリードしているとはいえない(微小温度差測定装置としての蒸気圧浸透圧計は、日本製品の性能が抜群で、世界に広く輸出されているが)。

また、測定上の基本的問題、例えばDSCについていえば、過熱現象と容器内の試料内部の温度分布など、が未解決のままである。

\*旭化成(株)繊維加工研究所:高槻市八丁畠町11-7  
〒569

熱量測定についてはまだ研究者の自作工夫例が報告されている。熱分析そのものを研究する大学が非常に数少ないととも関係するが、DSCのハード部分の自作例はほとんど見当らない。このため、益々、熱分析、特にDSCの性能向上は機器メーカーの努力に待たざるを得ない。

熱分析が普及した割には信頼できる高分子の熱物理量のデータの集積がない。例えば、Polymer Handbook(1975年版)を見ても利用に耐えるデータは皆無である。試料の分子特性や、過去の熱履歴、測定条件や解析方法などの記載のないデータは物理的意味を全く持ち得ないからである。熱的データの収集は地味ではあるが、材料設計、利用上大変重要であり、この点学会においても十分検討していただきたい。

熱分析法と他の測定手段との比較を行なって熱分析法の限界と特長を明らかにする試みも大変に少ない。特に、溶液の沈殿点曲線や高分子融液からの結晶化、結晶の平衡融点など、他の方法との系統的比較検討が望まれる。

このように、熱分析はある程度のレベルには達したが、まだまだ不満足なものであり、普及したといって喜んではばかりはおられない。今後、機器メーカーがフロンティア精神を持ってより高性能熱分析装置の開発に取組まれることを期待したい。

## 18. エネルギー開発と熱測定

笛木 和雄\*

石油危機以来、エネルギーの重要性が認識され、各所において新一次エネルギー、新二次エネルギー、省エネルギーなどの研究が行なわれている。新二次エネルギーとして水素を利用しようとする研究もそのような流れの中の一つである。水素は、合成天然ガス、メタノールなどと同じく合成燃料の一つであるが、無尽蔵の水だけを原料として製造でき、燃料として使用すると再び水に戻り、炭素質燃料のように自然の循環系を乱すおそれがない。また水電解、燃料電池を通して電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換が容易にできるなど、二次エネルギーとしてすぐれた特性を具備している。一方、一次エネルギーの中で原子力の比重は今後次第に高くなることが考えられるので、単に核燃を発電によって電力に変えるだけでなく、燃料製造に用いることもまた必要と思われる。核熱利用の面から見ても、水素はそのような目的に最も適した燃料で、問題は核熱を利用していかに効率よく水素を製造するかにある。すなわち原子力発電と

\*東京大学工学部:東京都文京区本郷7-3-1 〒113

水電解という既成技術の組み合わせを使えば、水から水素をつくることができるが、高温ガス炉を用いた場合の発電効率を40%，電解の効率を65%とすると、総合効率は僅か26%に過ぎず、エネルギー有効利用の点で感心できない。そこで電解によらず、熱化学反応によってより効率よく水素ができるかという考えが生れてくる。水を直接熱分解して酸素と水素にするには4300Kの高温が必要であるが、高温ガス炉で達成可能と考えられる温度は1000°C位なのでこの方法は原理的に困難である。そこで1000°C以下で起こる熱化学反応をいくつか組み合わせ、全反応が水の分解反応になるようにして水素を製造するという考えが提出された。これを多段熱分解法という。筆者の研究室でも多段熱分解法の研究を行なっているが、反応サイクルを探索したり、あるいはサイクルの熱効率を計算する場合、意外と熱力学データーが少なく苦労する。特に熱化学法では、各種の塩類や酸などを含んだ濃厚水溶液を濃縮したりすることが多いが、必要とする熱力学データーに至っては皆無に近く、測定の必要が出てくる。また時には熱化学サイクルの実験的検証において、例えば水溶液から析出した塩類の加熱分解過程を明らかにする必要が生じ、熱分析によってデーターを求めることがある。このように、水素の熱化学製造法と熱測定の間には極めて密接な関係がある。

水素エネルギーに関し、熱測定と密接な関連があると思われる別の例として水素吸蔵合金がある。水素を貯蔵する従来法としては高圧ガスあるいは液体水素として貯蔵する方法がある。またメタノールは水素と一酸化炭素から合成され、改質すれば水素が得られるので、化学反応を利用した貯蔵法ということができよう。水素貯蔵合金というのはTi，希土類金属、アルカリ土類金属など金属水素化物をつくり易い金属をベースとした合金で水素吸蔵量が多く、Ti-Fe合金、LaNi<sub>6</sub>合金など有名である。水素吸蔵合金は低温で水素を吸蔵し、高温にする

と吸蔵した水素を放出するが、吸蔵過程では発熱し、放出過程では吸熱する。問題は吸蔵と放出を繰り返すうちに次第に微粉化して水素ガスに混ざって外部に飛散したり、熱伝導が悪くなったりすることで、いかにしたら飛散を防止し、熱伝導のよい状態に保つかが大きな課題となっており、ここにも微粉末の熱伝導という熱測定の課題がある。

太陽エネルギーは現在ほとんど使われていないが、量的に膨大であり、エネルギー資源としてみた場合非枯渇であるという特徴があり、将来の有望な一次エネルギーであることに間違はない。太陽エネルギー利用法の一つは太陽電池があるが、すぐれた太陽電池開発には性能評価法の確立が必要で、その一つとしてPTS(Photo Thermal Spectroscopy)が研究されている。さて、太陽電池に照射された太陽光は反射されるもの、吸収されて電力に変換されるもの、熱に変換されるものに分れる。電力に変換される部分は出力特性を調べればよいが、熱に変換される部分については、感温センサーを電池に接触させて温度上昇を波長の関係として測定するPTSが有効な方法である。まだ開発中であり、感温センサーに何を用いるか、接触型の場合再現性と精度のよい測定をするのにどうすればよいかは今後の課題である。また近年太陽電池材料としてシランのグロー放電でつくられるアモルファス・シリコン薄膜が有望視されているが、物質がアモルファスであるため、その評価が難しい点が多い。熱測定で何かよい評価ができるものであろうか。

思いつくままにエネルギー開発における熱測定関連の課題をいくつか挙げてみた。まだまだ他にも、こうした課題が数多くあると思われる。熱測定の専門の方々にエネルギー開発に興味を持っていただき、協力を得てすぐれたエネルギー技術の芽をつくり出すことが出来れば喜ばしい。