

## レポート

## 第32回熱測定討論会

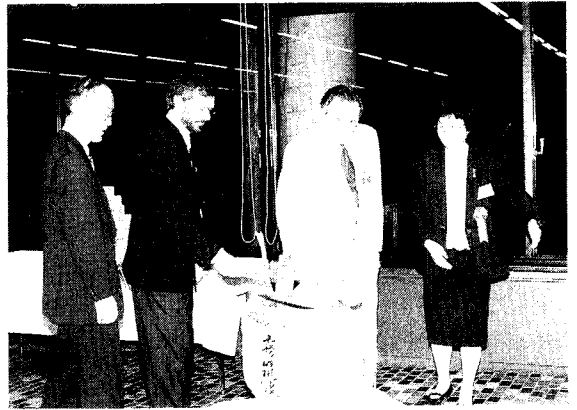
## (第17回熱物性シンポジウムとのJoint Meeting) 報告

はじめに

第32回熱測定討論会は、第17回熱物性シンポジウムとのジョイントミーティングとして、1996年11月27日(水)～11月29日(金)の3日間にわたり通産省工業技術院筑波研究センター共用講堂で行われた。熱物性シンポジウムとのジョイントミーティングは1986年の第1回(つくば)、1991年の第2回(京都)に続き、3回目である。前2回と同様、両学会はそれぞれ独立に開催することを基本とし、同じ期日、同じ建物内で開催し、相互に乗り入れる方式を採った。本年は8月にIUPAC化学熱力学国際会議が行われた影響を受けてか、討論会の発表件数は例年の8割ほど(82件)であった。しかし参加者数は例年並みの206名(予約121名、当日85名)に達し、熱物性シンポジウムの参加者220名と合わせ、400名強の参加者となり、そのうち約半数が懇親会に出席する盛会であった。共同プログラムとして、「固体の熱膨張」および「薄膜・微小領域」のセッションを設け、1日目の夕刻にはイブニングセッション「熱測定・熱物性測定におけるパラダイムの転換」を企画し、ビールを飲みながら打ち解けた討論の場を提供することを試みた。共同企画を考えているときに、前会長の小沢丈夫氏から、最近ダイナミックDSCのような新しい熱分析手法が出てきたが、わが国から熱分析のパラダイムの転換を起こすようなアイデアが出ないものか、との話があった。この様な問題意識を軸に、内容を少し広げて共同企画にすることとなったが、話題提供をして頂いた以下の3先生、ならびに飛び入りで話題提供を頂いた八田一郎先生(名古屋大学)の熱弁もあって、活発な意見が飛び交った。

「熱分析」小沢丈夫(ダイセル化学工業)「熱量測定」阿竹徹(東京工業大学)「熱物性でない熱伝導とその測定」小竹進(東洋大学)

両学会の参加者からご好評を頂いたが、このような催しが次回以降も引き続き企画されることを期待したい。熱物性シンポジウムでは例年文化的な特別講演を行っている。今回は共通企画として、2日目の午後、国立歴史民俗博物館名誉教授の福田豊彦先生に「文献史学のみで見た古代の鉄生産」と題した講演をお願いした。茨城県西部八千代町



左から、村上熱測定学会会長、Cahill教授、Bershtein教授、丹羽熱物性学会会長、懇親会にて

で1977年に発見された製鉄炉らしい炉跡(当時「平将門の製鉄炉か」と騒がれた)に端を発する福田氏の研究に基づき、古代の鉄生産の諸様相を、国家との関係に注目しながら振り返った興味深い話であった。縦書きの文章の中に状態図の混ざったユニークな資料が配布されたが、まさに自然科学・技術と社会学の融合した講演であった。熱測定討論会のみ特別講演は、ロシア科学アカデミー・ヨッフエ物理学研究所のV. Bershtein教授、東工大の小園正晴先生、相模中研の城所俊一先生にお願いした。それぞれの講演の概要は他を参照して頂きたい。本来ならば特別講演の際は別会場のセッションを行わないのが常であるが、プログラム構成の関係上、一般講演と同時進行となってしまった。特別講演者ならびに講演を聞き逃された方には申し訳なかったと思っている。会場の許容電力が小さく、測定機器を持ち込んで動かすことが難しいため、従来行われていた機器展示の形をとらず、カタログ展示形式で各企業に出展をお願いした。学会合わせて20社の申込を頂き、単独開催の時よりも多くの情報を参加者に提供することができたと思う。懇親会はジョイントミーティング最大のイベントであったが、両学会入り交じっての賑やかな会になった。

ジョイントミーティングがきっかけとなり、新しい企画がどんどん取り込まれ、熱測定討論会がワークショップのような活気溢れたものとなれば、運営委員一同これに勝る喜びはない。今回は熱物性シンポジウムとの共同開催ということで、両学会とも準備段階から密接な連携と周到な計画を迫られたが、10年前の第1回のときの経験者が多く、そのときのノウハウが蓄積されていたこともあり、きわめてスムーズに進めることができた。熱物性シンポジウム実行委員会に感謝するとともに、熱測定討論会運営委員諸氏の氏名を記して謝意を表したい。

横川晴美 (物質研, 庶務担当), 酒井夏子 (物質研, 会計担当), 三橋武文 (無機材研, プログラム担当), 渡辺明男 (無機材研), 田中良平 (森林総研, 論文集担当), 広瀬重雄 (物質研), 前田洋治 (物質研), 石村美雪 (生命研, 宿泊担当), 馬越淳 (生物研, 懇親会担当), 畠山立子 (物質研, 会場担当), 齊藤喜康 (電総研, 写真担当), 飯田光明 (物質研), 上平初穂 (生命研, 会計監査), 橋本寿正 (東工大), 小川英生 (東京電機大)。

(第32回熱測定討論会運営委員長 電総研 神本正行)

## 熱分解

熱分解のセッションは第1日目の午前中から午後にかけてB会場で開催され、12件の講演発表がなされた。各テーブルには、質疑応答用のマイクが用意された立派な会場で比較的活発な討論が展開された。発表内容は、硫酸銅5水和物、酢酸銅カルシウム・6和物や無機錯体の脱水挙動に関するものや、金属硫化物および酸化物から高分子にまで及ぶ広範囲な分野にわたっており、熱分析が非常に広い分野で利用されていることを、改めて実感させられた。具体的なテーマとしては、脱水挙動および分解挙動とその機構、酸化物の還元反応、トランスピレーション法による分解気体の平衡蒸気圧の測定、セラミックスの脱バインダー挙動とセラミックスの性質、高分子共重合体の熱分解機構等にかかわる内容等に関するものであった。手法としては、従来の熱分析やTG/DTA-FTIRの手法に加えて、速度制御TG法についての講演発表が4件なされ目を引いた。この方法は温度を制御して熱分解を一定速度のもとで進行させる方法で、従来重なっていたような分解や脱水過程も分離が可能である点に特徴がある。また、分解機構の立場からすると、従来問題にされてきた反応系内で気体生成物が反応速度に及ぼす分圧の影響や、気体生成物の試料内における拡散の問題も、速度一定という条件下では、ある程度統一的に論じることができるという点が強調されていた。この方法が、これからの熱分解機構解明に大いに役立つことが期待される。また、温度制御が素早くできる応答性の良い炉体は、その熱容量が比較的小さいことを要求される。このような装置をバルクな試料が多い現場で製品の製造や

品質の管理にどのようにして利用していけるか等、その可能性をめぐっても活発な議論がなされ、有意義であった。

(新潟大 増田芳男)

## 固体の熱膨張

特別セッション(B)固体の熱膨張では、7件の発表のうち熱物性側からの発表が5件と多く、熱物性シンポジウムの中心テーマの1つであることが伺えた。計量研岡路氏のレーザ干渉式線熱膨張率精密測定装置の発表では、測長感度がnmオーダーと高感度であるが、光学密着性と試料の温度測定の問題が残っていると感じられた。これらの問題が解決したら、熱膨張率の高精度測定が可能になり、データの信頼性はもちろん、固体の非調和性に関する情報が格段に進歩するものと期待される。その他装置に関しては、自動搬送を備えた熱膨張計、急熱急冷熱膨張計によるCCT曲線の自動作図の発表があった。材料に関する発表では、ウッドセラミックスの熱膨張特性(東京理科大, 加納氏)、銀シースBi2223線材の熱膨張率(計量研, 山田氏)など複合材料に対する熱膨張データの解釈の困難さを感じた。蛍石型化合物の熱膨張(筆者)は、唯一理論計算の発表であったが、この方面の今後の発展が期待される。

(川鉄 稲葉秀明)

## 薄膜・微少領域の熱物性/熱測定 (1) ~ (4),

### 特別講演s1

特別セッションC「薄膜・微少領域」(1) ~ (4)では、熱伝導・熱拡散等の熱物性評価が中心で、Cahill教授(イリノイ大)の特別講演を含めて12件の講演発表があった。Cahill教授の講演は、3Ω法を中心とした絶縁性薄膜の400K以下の伝熱特性の測定と解析に関してであり、基板上薄膜の接触熱抵抗の評価の重要性や薄膜熱物性の諸問題の議論は多くの示唆を含んでおり、大変興味深いものであった。ac法に関しては5件の発表があり、まず、膜の厚み方向の温度分布の考慮を可能にする2次元温度伝播の交流温度波の解析解の導出、高熱伝導性薄膜の場合に重要となる端効果に関する簡便な補正方法の提案、および、CVDダイヤモンド等高熱伝導性厚膜(0.3~0.6mm)の熱拡散率測定におけるレーザ光加熱の有効性等が発表された。さらに、基板上の1μm以下の薄い金属薄膜の熱拡散率測定と結晶子サイズとの相関、また、多層試料モデルを用いた通電交流加熱による層状試料の熱拡散率の簡便評価法が提案された。ac法は広く普及しているが、なお多くの検討課題や機能拡張の可能性が残されていることを示していた。スポットレーザフラッシュ法の報告では、透明基板上のRuO<sub>2</sub>薄膜の室温から1000Kまでの高温熱拡散率の測定結果と化合物では珍しいウィーデマン・フランツ則の成立について発表された。強制レリーラ散乱法に関しては、測定可能な試料厚みの下限が検討され、高分子膜では12.5μmまでの

測定結果が報告された。ピコ秒熱反射法熱拡散率計測システムの高度化の一環として、測定精度と照射面の平滑さや熱拡散率を求める際に必要とされる他の物性評価との関係が発表された。ピコ秒からナノ秒の短パルスを用いた光熱変換分光法に関しては、過渡反射回折光を解析することにより、深さ方向(160~180 nm)の評価が可能であることが示された。熱拡散率の深度分布の評価が光干渉縞周期の制御によって可能になり、さらに、10 nm オーダーの極表面伝熱不均一相を議論することが出来ると報告された。多くの可能性を含んだ先端的手法として注目される。光ディスク媒体の熱応答の報告では、相変化光記録ディスクのレーザ加熱(1 μm 径程度の領域を数十 ns で記録)時の温度と融解および熱伝導との相関性のシュミレーション結果が発表された。走査型プローブ顕微鏡の応用では、ITO や MOSFET 等の微少域温度分布が計測され、空間分解能分解能は10 nm 程度で温度分解能は10 K 程度と報告された。空間分解能は極めて優れているので、温度分解能の向上が今後の課題である。これらの分野は新しい革新的な手法が積極的に導入され、進歩が著しい。今後の発展に夢を抱かせる発表が多かった。以上のセッションの発表者は、熱物性会員中心で、一方、特別セッション C (5) (6) (猿山氏の報告参照)では、熱測定会員中心であった。同じ薄膜・微少域測定を対象としていても、主題が完全に分離していたのが印象に残った。両学会で専門分野別の棲み分けが進んでいるが、ジョイントが契機となって、新たな活性が生まれることを期待したい。

(無機材研 三橋武文)

#### 薄膜・微少領域の熱物性/熱測定 (5) (6),

#### DDSC (1) (2)

薄膜・微少領域の熱物性/熱測定 (5) (6) では5件の発表が行われた。コンデンサー用に表面処理をしたアルミニウム箔の実効膜厚を、DSC によって迅速に測定しようとする試みは、実用上有用な方法として注目された。DSC の通常のデータではなく、昇温開始時の非定常部分を使うというユニークな発想に基づく研究であった。次にマイクロ DSC による極微量試料の測定で問題となる、試料と試料容器の接触面の効果を、試料物質、試料量、容器材料を変えながら詳細に検討した研究が報告された。報告では長鎖化合物に含まれる S 原子のアンカーリング効果が検討されたが、この効果は試料物質と容器材料の組み合わせで、転移熱の過大評価にも過小評価にもなり得ることが示された。極微量試料の測定では十分に注意すべき効果である。この分科の他の3件は、グラファイト上に形成された二次元分子結晶の熱容量測定の報告であった。非常に微少な信号の抽出が必要な測定であり、測定技術の高さがみごとに生かされた研究であった。3件ともバルク試料とは異なった振

舞いを見出している。2次元は構造的にも物性的にも特徴的な次元であることが理論的にも示されており、この次元固有の性質が反映した現象が、エネルギー的側面から捉えられるものと期待される。DDSC (1) (2) では7件の発表が行われた。まず、熱容量の精密測定で問題となる、試料容器とベースプレートの熱接触の不完全さを補正する方法に関する3件の発表が行われた。測定信号の位相を用いる巧妙な方法であり、熱接触を評価する方法として、通常の DSC にも有用であろうとの会場からのコメントもあった。次は、脱水による吸熱に隠された医薬品のガラス転移を、TMDSC (温度変調 DSC。DDSC は最近この名前と呼ばれるようになってきている。) で検出した報告であった。TMDSC の信号分離能力を用いた、明解かつ重要な応用である。続いて、TMDSC で得られる信号のシミュレーションの報告が行われた。新しい測定法の可能性と限界を見極めようとする基礎的な研究である。相転移温度域では、試料の温度応答の非線形性と、いわゆる可逆および非可逆成分の意味付けの不明確さに注意するべきであることが示された。最後の2件は筆者らによる、高分子の融解と結晶化に TMDSC を用いた研究であった。上のシミュレーションでも示されたとおり、一次相転移の測定結果は複雑であるが、通常の DSC では得られない情報を含んでいると思われる。熱測定学会は、化学、物理学、生物学、農学、薬学等の広い分野にまたがり、基礎から応用までの厚い層を含んでいる。参加者が狭い意味での専門外の研究についての討論にも加わり、他では得られない情報を交換する場であり続けるよう希望したい。

(京工繊大 猿山靖夫)

#### 有機・高分子

有機・高分子のセッションでは、水共存下における多糖類に関する発表が5件、アルカン、ポリエステル等の結晶化、液晶化4件、重合反応性2件、溶液構造1件、ウエザリング1件および粘弾性装置1件あった。各発表の要点は以下の通りである。大阪私大・三好らはジェランガム・コンニャクグルコマンナン混合系の相乗的ゲル形成過程、およびこの系に金属塩を添加した場合のゲル形成機構について、粘弾性測定および DSC によって研究した。森林総研・田中らは、ローカストビーンガム凍結ゲルについて、凍結解凍処理によりゲル中の水が排除される過程について発表した。信大・吉田らは、ザンタン-水系の熱処理によるゲル化の際に、不凍水が取り込まれ、熱処理時間によってこの不凍水量が振動的に変化するという興味深い結果について発表した。大阪市大・西成らの濃厚ゼラチンゲルの DSC による研究では、各種のポリオール存在下での系のガラス転移、水の挙動の変化が発表された。水共存下での多糖類分子鎖とポリオールとの相互作用に関する系統的研究が紹

介された。大妻女子大・中村らは、新しいカルボキシメチルセルロース・キトサン分子複合体について、DSC、偏光顕微鏡等によって研究し、微量の吸着水による規則構造が形成されることなどを発表した。九大・占部らは、高純度の $n$ -アルカンを真空蒸着した時の構造と熱的性質について、 $n$ -アルカンの鎖長の効果を中心に述べた。物質研・前田は、コレステリックおよびスメクチックメソゲンをフレキシブルスパーサーで結合したタイプの化合物を高圧DTAを用いて研究し、各種の相転移温度の圧力(常圧~300 MPa)依存性について報告した。都立大・吉田らは、フェナンスレンおよびアルキレン基を主鎖に有するポリエステル等の温結晶化をDSC/FTIRおよびDSC/SAXS同時測定により研究した。結晶化速度は液体から結晶化する場合と液晶から結晶化する場合とは大きく異なることが報告された。鳴門教育大・武田らは、会合性の多価アルコールの構造が多価アミンを添加したときにどのように変化するかについて、DSCを用いて研究し、この系では過剰配置エントロピーが低下する事が示された。神奈川産技総研・若倉らは、スチレン懸濁重合の反応解析をするために、反応熱量測定による重合熱の振動的発生およびIR測定によるポリマー生成反応を追跡した。埼玉大・芝崎らは、DSCにより10-ウンデカン酸カリウム-水系の分子集合状態と放射線による重合反応性について報告した。水分率を変えたときの相図が示され、また重合性が集合状態との関連で考察された。セイコー電子工業・中村らは、複数周波数の合成波振動下で、周波数ごとの動的粘弾性を一度に測定できる装置について、その応用も含めて発表した。今後の完成が期待される。都立大・吉田は、ポリフッ化ビニリデンの結晶化における構造形成過程について、DSC/FTIR、/WAXDおよび/SAXS同時測定結果をもとに解析し、コンフォメーション形成は結晶成長から独立した過程であることを推論した。神奈川大・西本らは、変成ポリフェニレンエーテルのウエザリング評価として、TMA測定によって得られる弾性率と損失エネルギー変化などが使用できることを報告した。

(物質研 広瀬重雄)

### 生体、特別講演2

「生体」セッションは、C会場で第1日目の午前から午後の前半にかけて、9件の一般講演(植物1, 脂質膜3, 蛋白質3, DNA 1, 水1), および城所俊一氏(相模中研)の特別講演「熱測定-タンパク質の構造・物性・機能の解明をめざして」が行われた。このセッションの発表件数は、例年にくらべやや少なかったが、午後の後半に、同じC会場で行われた「有機・高分子」のセッションでの発表(5件)も、すべて生体関連物質であったことからみて、実質的には例年に近い件数だった。最初の発表、「植物の熱測定」

(農資研・馬越)は『生体』セッションの冒頭にふさわしい内容のものだった。低温DSC測定による植物(花粉・子葉等)のガラス転移温度( $-100^{\circ}\text{C} \sim -70^{\circ}\text{C}$ )測定にもとづいて、それら植物体の低温保存の可能性が検討され、さらにイネの種子の各成熟段階でのDSC測定により、種子中の自由水量の推移が見積もられた。生きた状態そのものを対象にした熱測定は、生体セッションを活気づけるものであり、今後の展開が期待される。脂質膜のうちの2件は、リン脂質-水系に関するものでありそのひとつ、「ホスファチジルエタノールアミン-水系」の研究は、岡山理大(児玉ら)と名大(八田ら)の共同で行われ、DSCによる層間水量の見積もりとX線回折によるそれとが一致することが示された。一般講演Aの蛋白質3件のうちの2件はリゾチームの熱転移に関するもの、もう1件は「サーモライシンに対する阻害剤の熱力学的評価」(城所ら)だった。ほとんどすべてのアミノ酸置換体は、天然型に比べ酵素活性が高いが、阻害剤への結合性も増大する。活性の低い天然型がなぜ進化の過程で選ばれたかについての回答を示唆する興味深い報告だった。城所氏の特別講演は、溶液中の蛋白質の統計力学量を直接測定する方法としての熱測定法の意義に始まり、熱転移における熱力学関数のpH依存性の研究の必要性和精密熱測定によるその測定結果の紹介、さらに、蛋白質の機能測定と分子設計に果たす熱測定の役割に話がおよび、蛋白質の構造・物性・機能の解明のために果たす熱測定法のもつ可能性についての夢を上げてくれるものであった。

(群馬大 滝沢俊治)

### 測定法(4)~(6)、特別講演3

測定法(4)では、測定法、測定誤差の検討に関する3件の発表がなされた。測定法に関しては、一定温度下でフィルムの表面を交流電加熱したときの表面と裏面の温度波の位相差と裏面の温度波の振幅を、温度波の周波数を変えて測定することにより、フィルムの熱拡散率と比熱容量の同時に測定する新しい方法が示され、活発な討論があった。測定誤差の検討に関しては、レーザーフラッシュ法(ハーフタイム法)におけるIRセンサーの対温度感度の非線形性による測定誤差が検討され、炭素系材料で、レーザー照射後に試料照射面の温度が10 K上昇すると、300 Kで4.5%、400 Kで2.6%の測定誤差が生ずることが示された。また、二色法あるいはスペクトル法に基づく熱放射スペクトルによる非接触測温において、放射率の波数依存性が直線である場合の適用法についても報告された。測定法(5)では4件の発表がなされた。それらのうち2件が装置開発に関する発表であり、DSCのヒートシンクの軽量化などの工夫により高感度(ノイズレベルは0.1 mW)で早い昇温速度( $\sim 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )の測定が可能であることやCalvet型双子

型熱量計を空気恒温槽に入れることなどにより、ベースラインの安定性が向上することが報告された。残りの2件は熱測定の実用に関する発表であり、2種類のベンゾエート化合物の共融混合物の純度測定において、van't Hoff plotが直線になるように融解エネルギーの補正を行うことなどにより、各純度の純物質の融点、融解エネルギーの測定が可能であることが示された。また、ワイヤーを利用したTG/DTAによるキャピラリー法の沸点測定において、アントラセン、安息香酸、純水などの蒸気圧線図が得られ、さらに、変形Clausius-Clapeyronの式への適用により、蒸発潜熱が10%以内の精度で測定が可能であることが示された。測定法(6)では各種熱測定による化学物質の熱的安全性評価に関する4件の発表が、横浜国立大学や神奈川県産業技術総合研究所により行われた。研究に用いられた装置は、DSC、反応熱量計、RSST (Reactive System Screening Tool)、キャピラリーDSC、加圧型DSCである。これらの熱測定により、有機過酸化物による化学物質の混合、接触に伴う危険性の評価、芳香族化合物のスルホン化反応の危険性評価、スチレンモノマーの懸濁重合反応における熱的危険性評価、自己分解性物質の危険性評価への応用例が示された。これらの一連の測定は、単に化学物質の融解熱や反応熱の測定による危険性の把握のみならず、化学工業プラントにおける反応槽での操作条件やプラント要素の故障による危険性の把握が可能であるので、重要と考えられる。

以上の熱測定の実用や測定の可能性を広げることを試みた発表は、本討論会の活性化のためには重要である。特別講演3では、ロシアのBershtein教授により、ドップラー効果を利用したレーザー干渉計によるCreep Rate Spectroscopy (CRS)に関する講演がなされた。CRSは、高分子などの材料の多数のクリープピークの分離やクリープ率の高精度な測定に適用することができる。測定されるクリープ率は $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、0.001%~0.01%のクリープ変形の測定で1%の誤差で測定できる。この測定法を高分子材料に適用し、分離された多数のクリープ率ピークの解析により、高分子材料のクリープ分散に関するより詳細な情報を得ることができ、種々の高分子材料への応用例が紹介された。高分子材料のクリープ変形の研究に有力な測定法が示されたと考えられる。

(電総研 金成克彦)

## 無機

討論会2日目の午前中C会場において、「無機」のセッションで8件の発表があった。内訳は、BaTiO<sub>3</sub>の相転移(2件)、吸着熱(1件)、新型ヒートフローカロリメータの開発(1件)、合金の熱力学的性質の測定(2件)、リチウム電池(2件)とバラエティに富んだ発表であった。BaTiO<sub>3</sub>の相

転移では、BaTiO<sub>3</sub>-(Ba, Pb)TiO<sub>3</sub>コアシェル構造を持つ微粒子の相転移を高温X線回折計とDSCで追跡したものの、BaTiO<sub>3</sub>の相転移挙動を熱量計で追跡し、その粒子径サイズの効果を検討したものである。いずれも、微粒子とその粒度分布に広がりを持つ場合の結晶相の決定と相転移追跡の難しさを感じられた。吸着熱では、この測定に加えて吸着状態を決定するにはスペクトル測定も不可欠であることが示された。新型ヒートフローカロリメータの開発では、主に、装置とヒータに関する説明がなされた。この発表は外国研究者によるため言葉の壁を感じられ、質疑が座長に任されてしまった。他の学会でもそうであるが、このような発表件数は今後多くなると予想されるので、活発に質疑応答ができるようになるにはどのような工夫が必要か発表側も質問側も考えたい。合金の発表では、起電力法から求めた活量を使ってモデル計算から合金のクラスターサイズを求めるもの、活量測定から3元系の等活量線を求める発表で、無機のセッションでは多少理解し難い面があったように感じられた。リチウム電池では、充放電における熱量の同時測定に関する発表があり、この方法がサイクル劣化要因の一つの非破壊分析として興味あり、今後の発展が期待される。いつも感じられることは、熱測定では熱だけでなく他の測定も同時に行うことに大きな魅力がある。もう一件は、LiCr<sub>1/6</sub>Mn<sub>11/6</sub>O<sub>4</sub>の固溶体生成の電位測定を行いその熱力学関数を求めて、構造との関連性を論じた発表であり、基礎的な丁寧な仕事と感じられた。以上、無機のセッションでは測定手段と取り扱っている物質の範囲が非常に広く、活発な質疑応答がなされたとは言い難い。年々、無機のセッションの発表件数が減少していく傾向を感じられ、無機に関して熱測定に発表する魅力を感じてもらうにはどうしたら良いか今後の課題との印象を受けた。

(北大 嶋田志郎)

## 特別講演1、熱容量、錯体、相転移

「ガラスの熱的挙動とクラスター構造モデル」と題する特別講演で、小國氏(東工大・理)は、氏の研究生生活のスタートにあたる大学院時代の研究結にはじまり、以後一貫して取り組んでこられたガラス転移に関する研究について講演された。ともすれば微視的構造・運動へと目が行きがちな研究動向の中で、断熱法による精密熱容量測定を主たる研究手法とし、他の手法による研究成果を十分に吟味して、「クラスター構造モデル」を提唱するにいたった経緯をわかりやすく話された。結晶核生成速度という一見ガラス転移の研究とは関係のない実験が氏のモデルの形成にとってきわめて大きな意味を持つことを再認識させられた。「クラスター構造モデル」はこれまでに提唱されてきたモデルとは異なっており、さらなる実験的検証が望まれるところである。熱容量のセッションでは3件の発表が行われた。

内容は磁性、ガラス、装置開発と統一感のないものとなった。トップローディング型断熱型熱量計が成功したことが今後の物性研究の進展と、熱容量測定の普及にとって大きな契機となることを期待したい。錯体のセッションでも3件の発表が行われたが、内容は無機錯体の合成と熱分析、有機電荷移動錯体の溶解熱、金属錯体の磁気熱容量で、やはり統一感に欠けるものであった。プログラム上の統一感の不足は他のセッションでも感じたことで、編成上の一層の工夫を望みたい。相転移のセッションでは6件の発表があったが、このうち3件はガラス転移に関するもので、残りの3件のみが相転移に関する研究であった。相転移による熱異常の解析では正常部分の見積がついて回るが、計算機の普及に伴い測定点のない高温まで一定の温度依存性を仮定して高温側の裾を見積もるとというのが最近の傾向のようである。ただしこの方法は秩序-無秩序型相転移に適用が限られるように思われる。また、X線回折装置と解析ソフトの普及により構造化学的手法を取り入れた研究が増加しているが、便利な解析ソフトにただ頼るのでなく、基本的な理解を図る必要を感じたのは筆者のみであろうか。高圧での液体のガラス化についての研究はこれからの発展を期待したい。

(阪大 齋藤一弥)

#### 溶液関係

溶液関係のセッションは29日の午後C会場で行われ、4つの研究機関から計6件の研究発表があった。発表件数がやや少ないのはこの年ICCT-96があり、さらに溶液化学の学会が直前に開催されたためと思われる。その割には参加者は予想より多く質疑応答では厳しい質問に講演者が困る場面もあり、白熱した議論が続いた。また測定法より結果の解釈などに対する質問が目立った。この傾向は前回討論会から続いており定着したように思われる。議論が活発なのは今回はどのセッションでも同様で講演時間を各20分と十分長く取った効果と思われる。学会活性化の原点が示

されたようである。大阪市大の研究グループは田村らがメトキシメタノール+シクロヘキサン系の相分離温度に近い状態の各種熱力学過剰関数を報告し、相分離に近い溶液の熱力学量の特異的な濃度依存性など異常な挙動に質問が集中した。同グループの胡らは酢酸エチル+有機溶媒2成分系の熱力学過剰関数を報告しDipole-Dipole相互作用の働きの解釈に質問があった。東海大の森本らはドデシル硫酸ナトリウムの希釈熱とシクロデキストリンとの包接熱を発表した。正の大きな包接化ギブズ関数の解釈に質問があった。水素結合エネルギーなどしばしば値の大小が問題になるが、溶媒効果を含めた値か含めない値か、どのように溶媒効果を差し引いたかなどの違いによるところが大きいものと考えられる。近畿大の研究グループは鈴木らがシアナイド+FAMSO、+DIMSO系の混合エンタルピーを報告し、木村らはプロパンジオール+プロパンジアミン系の4 kJ mol<sup>-1</sup>もの発熱の混合エンタルピーを発表した。前者ではアルコール+FAMSO、+DIMSOの系との比較考察に対して、Dipole-induced Dipole相互作用の効果に質問があった。後者では理想会合モデルで解析を行っていたが、この取扱いに対して質問があった。ジオールとジアミンの巨大な発熱相互作用には工業的な有用性が生じそうに感じられた。最後に東京電機大の小川らが多環式芳香族化合物の各種有機溶媒への溶解エンタルピーと溶媒和エンタルピーを発表した。熱量の溶質分子量依存性と昇華エンタルピーの取扱いに質問があった。今回の溶液セッションに参加して改めて感じることは、溶液状態を考える場合の熱力学量の強力さと厳密さである。また取り上げられる題材もここ数年幅広くなってきているように感じる。しかし溶液化学全体の隆盛から少し取り残されているように思えてならない。如何に熱力学手段の有用性を訴えていけるかが今後この分野に携わる我々の課題であるように思え、責任を痛感した次第である。

(東京電機大 小川英生)



### 15th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-98

July 26-August 1, 1998  
Porto, Portugal

Prof. Manuel A. V. Ribeiro da Silva  
Chairman of ICCT-98  
Department of Chemistry,  
Faculty of Science, University of Porto,  
Rua do Campo Alegre, 687  
P-4150 Porto, PORTUGAL  
Tel.: +351-2-6082.821 FAX.: +351-2-2008.628  
E-mail: risilva@fc.up.pt