

研究分野でみる熱測定 of 進歩

金属・鉱物

1. はじめに

学会創立30周年記念特集号に関する分野別の熱測定に関する記事についてまとめることになったが、1991年にVol.11からVol.18までの、また20巻記念特集号(1993)にVol.1(1974)からVol.20(1993)までの総目次が掲載されているので参照されたい。ここでは主としてその後の論文、解説などについて述べることにして、その内容についても筆者の関心のある高温材料学に限定したことをあらかじめお断りいたします。

筆者が本会の会員になるきっかけは、横川晴美さんからの勧誘があったことと、酸化物、合金などについて固体電池起電力法で生成あるいは混合の自由エネルギーを測定していた筆者らにとってその温度依存性から求めたエンタルピー変化と熱量計で直接求めた値との整合性に関心を持っていたことによるが、それよりかなり前から熱測定学会が誕生していて、それらについては関集三先生が「熱測定討論会の成立と発展」(Vol.27, No.2(2000))で、松尾隆祐先生が「第1回討論会のこと」(Vol.29, No.4(2002))で紹介されている。

2. 合金・化合物

合金あるいは化合物(酸化物以外)についての論文は数少なく、辻利秀、天谷政樹(Vol.23, No.3(1996))による「二元系合金の規則-不規則転移(1)-モデル計算による置換型合金のエントロピー評価-」でCu-Zn, Cu-Auが取り上げられた。遷移金属のカルコゲン化合物は高温では腐食性ガスの発生などのために実験が難しくデータが確立していない系が多く、日野出洋文、脇原将孝、谷口雅男(Vol.22, No.1(1995))が「遷移金属硫化物の燃焼カロリーメトリー」でTi-S, Cr-S, Ta-Sを取り上げた。内田隆、浅倉こずえ、脇原将孝、谷口雅男(Vol.18, No.2(1991))の「Cr-S系不定比相の固溶体生成エンタルピーの測定」と関連した興味ある内容である。

1995年には第19回熱測定ワークショップ「高温化学熱力学の本格的展開をめざして-熱力学関数の導出手段とデータの取り扱いについて」(Vol.22, No.3(1995))で

- ・EMF法(片山巖)
- ・熱量測定によるIII-V化合物(板垣乙未生, 山口勉功)
- ・高温カロリーメトリーによる鉱物のデータ(赤荻正樹)
- ・Reaction CalorimetryによるCe-Cu-Mg, U-Al, U-Zr (K. Nagarajan)
- ・高温質量分析法によるデータ(松井恒雄)
- ・高温断熱シールド熱量計によるデータ(酒井夏子, S. Stølen)
- ・精密熱容量測定(阿竹徹)
- ・データベースの利用(稲場秀明)
- ・データの導出と応用の接点(横川晴美)

が取り上げられた。

片山巖、飯田孝道(Vol.21, No.2(1994))のまとめた「希土類元素を含む二元系合金および化合物の高温における熱力学的性質に関するデータベース」では主としてChemical Abstractsからの論文290編が「資料」として示された。これは1973年(Hultgrenのデータ集発行年)以後の文献リストとして毎年編集しているBibliography(2002年がVol.22になる)からピックアップして作成している「希土類元素を含む合金および化合物の高温における熱力学性質」のデータ集(希土類学会誌, 毎11月号)のスタートとなるもので、2003年が第10巻になる。前者に関連して「起電力法による合金, 化合物の熱力学的研究」(Vol.17, No.1(1990))が「総説」として掲載されている。松本實(Vol.17, No.4(1990))は「Ti-Ni形状記憶合金の熱測定」を、松井恒雄(Vol.15, No.1(1988))(総説)は「V-O系およびNb-O系の高温での熱力学的性質」を、三浦精(Vol.15, No.3(1988))は「形状記憶合金の擬弾性と熱量測定」をそれぞれ著わしている。

3. 半導体化合物

半導体関連材料の熱力学的研究は本誌にはあまり出てこないが、山口勉功、板垣乙未生(Vol.29, No.4(2002))の「落下型熱量計による高温熱含量測定」は高温における技術的問題を克服してGa-As, Cd-Teのデータの測定と熱力学的量の導出を行っている。片山巖、井本健夫、桑木康之、幸塚善作、飯田孝道(Vol.18, No.2(1991))「起電力法によるZn-Te合金の活量測定」は半導体化合物ZnTe-CdTeの活量測定の一環として溶融塩起電力法と固体電池起電力法を用いてZn-Te合金の化合物ZnTeのZn-リッチ側とTe-リッチ側について活量測定を行ったものでライン

コンパウンドの両側の組成で活量のオーダーが違うことを定量的に示している。小山 正, 山脇道夫 (Vol.15, No.4 (1988)) は「相蒸発と定常蒸発」で凝縮相と気相の組成が等しい蒸発平衡と組成が異なる蒸発平衡をそれぞれcongruent vaporization, incongruent vaporizationとして明確にすべきことを示した。特に質量分析器を使って半導体化合物などの蒸気圧測定を行う際の注意事項として重要である。松尾, 稲葉, 木村, 田中, 深田, 脇原先生と一緒に編集委員をさせていただいたときの単行本「新熱測定の進歩 1」にはデータベース関連の内容がまとめられているが、関, 寿らが「化合物半導体の気相 - 固相平衡データとデータベース化」について執筆している。

4. 鉱物・酸化物

鉱物関連の熱力学的性質はNavrotskyとKleppaのグループがPbO基の溶融体への溶解熱を測定することにより多くの系の生成熱を測定しているが、梶谷 浩, 赤荻正樹, 鈴木敏弘 (Vol.21, No.3 (1994)) は $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ 系オリピン固溶体の混合エンタルピーを同様の方法で測定し、示差落下溶解熱測定によりペロブスカイト型からオルソバイロキシン型に転移する $MgSiO_3$ の転移エンタルピーを、また $CaMgSi_2O_6$ の分解融解熱を示差走査法で測定した(「マンタル珪酸塩鉱物の熱測定」)

酸化物に関する熱力学的研究は格子欠陥との関連で非常に多くの研究者が取り上げている。酸化物特集 (Vol.26, No.3 (1999)) では、ペロブスカイト型 (伊藤 満), ランタンクロマイト系 (酒井夏子), バイロクロア型 (山崎 哲, 松井恒雄), ペロブスカイト型 (葉名尻豊, 佐藤 剛, 松井恒雄) が取り上げられた。

その他下記の報告があった。

- ・松井恒雄ら, 蛍石型化合物の熱容量 (Vol.24, No.3 (1997))
- ・亀頭直樹ら, 不定比 $BaSm_2Mn_2O_7$ 相の熱容量 (Vol.20, No.4 (1993))
- ・京免徹ら, 層状ペロブスカイト型酸化物 (Vol.27, No.2 (2000))
- ・森 利之ら (Vol.23, No.1 (1996)) ブラウンミラーライト($A_2B_2O_5$)型化合物 ($Ba_2In_2O_5$) および蛍石型化合物 $Ce_{1-x}Y_xO_2$ について酸素イオン伝導に及ぼす欠陥構造の役割
- ・Suzukiらは, Sr-Ca-Cu-Oの相平衡を (Vol.24, No.2 (1997))
- ・Moiseevらは $YbaCuO$ 系の ΔH (Vol.24, No.4 (1997)) $Co_{1-x}O, ThO_2, CaF_2$ 型酸化物 $UO_2, NpO_2, PuO_2Np, U_{1-y}O_2$ などの不定比化合物の熱力学的性質が辻 利秀 (Vol.27, No.2 (2000)) により, また $Li_4SiO_4, Li_2SiO_3, Li_2ZrO_3,$

$LiAlO_2, Li_2TiO_3$ の熱量測定がKleykampによって解説されている (Vol.27, No.2 (2000))。

雰囲気制御には武津が提案した安定化ジルコニアの酸素伝導性を利用した「酸素ポンプ」が便利で特に酸化物の不定比性を調べるのに都合が良い。U-O系などの酸化物の相平衡を辻 利秀 (Vol.24, No.5 (1997)) が調べている。

菊地昌枝 (Vol.20, No.2 (1993)) は「酸化物超伝導体の熱分析」で重要な水素還元による酸素ストイキオメトリ決定に言及している。

5. おわりに

低温における熱量測定が本誌では重要な位置を占めていて、多くの解説、論文が出されているがここでは筆者の経験が無い部分なので割愛させていただいた。熱測定が実に広範囲にわたっていて、その中で起電力法を用いている研究者は少ないという印象を常に持っているが、それだからこそ起電力法を使っていない人にも理解してもらいたいとの趣旨で討論会にも参加し、本稿でもその点を意識して記述した点はお許し願いたい。本題から少し離れるが、不定比化合物の熱力学, 燃料電池の材料に関する化学ポテンシャルなど本誌の解説記事をしばしば講義に利用させて頂いている。特に工学部応用理工学科の2年生後期で基礎熱力学の講義の中で、岡本正志先生による講座「ジュールによる熱の仕事当量の測定実験」(Vol.29, No.5 (2002), 199-207)を読ませ、その感想を宿題に課しているが、ほとんどの学生の反応は非常に良く、特に専門教育が進行していないだけに良い刺激になった様子。感謝の気持ちを表したいのと編集方針の一部として考慮していただく意味であえて書き添えた次第である。

(大阪大学大学院工学研究科 片山 巖)

無 機 ・ セラミックス

1. はじめに

熱測定, すなわち熱量測定および熱分析は、広範な測定技法および関連する研究分野を含んでおり、また無機・セラミックスという研究対象に限っても非常に多岐にわたっている。この分野をすべて網羅して議論することは不可能なので、ここでは熱測定学会が発足して以降、すなわち第10回以降の熱測定討論会で発表された無機・セラミックス関係の研究発表について概観し、経過と今後の発展の展望を考えたい。ただし、無機・セラミックス表面への吸着現象などの界面現象に関係したものは含めなかった。

2. 日本熱測定学会において無機・セラミックス分野が占める割合

Fig.1 に第10回から第39回までの熱測定討論会で発表された無機・セラミックス分野の発表件数とその全体に対する割合を示す。年によって変動はあるものの、発表件数は第20回討論会付近までは、なだらかに増加し、その後は30件前後でほぼ一定の値を保っている。全体の発表件数は年ごとに微増状態にあるため、本分野の発表数の割合は相対的には若干減少傾向にあるともいえるが、ほぼ20～30%を維持しており、この分野への熱測定の寄与は現在でも非常に大きいことを示している。また、研究内容を熱量測定と熱分析という手段で分類すると、Fig.2 に示すように、発表件数の変動は大きいものの平均すれば、ほぼ同数で第10回討論会以降あまり変化していない。求められる研究内容も熱量測定と熱分析という大きな枠内で考えればそれほど変化してきていないことを示しているものと思われる。しかし、個別の研究内容について調べてみると大きく変化してきていることが分かる。これについてはそれぞれについて後で検討したい。

3. 無機・セラミックスにおける熱量測定

熱量測定法の重要な役割のひとつは、化合物の熱力学安定性を評価するためのデータを収集し、それを整理することにある。無機セラミック分野においてもこの重要性は欠かすことができない。無機化合物の生成熱および反応熱測定の研究は、ほぼ毎年発表されており、酸化物を始めとする種々の無機化合物の熱力学基礎データが報告されてきた。その数は30年間で50件に昇っており、今後も基礎データ蓄積のための研究を期待したい。また同様に、高温での蒸気圧や解離圧測定、電池起電力測定などによる高温熱力学量測定も重要であり、特に80年代には遷移金属酸化物を中

心に精力的に研究されてきた。90年代は報告例が減っていたが、最近高温質量分析計を用いた蒸気圧測定も報告されてきており、引き続き発展が期待できるものと思われる。

高温熱容量測定の報告は種々の酸化物を中心に数多くの化合物にわたっている。測定法も断熱走査型熱量計、レーザーフラッシュ法、直接加熱パルス法、落下型熱量計によるエンタルピー測定、AC法、DSCなど多岐にわたる。高温相転移を有する化合物における相転移機構の解明および熱力学データの蓄積にも大きく貢献しており、近年では水素化物、カルコゲナイド化合物などの非酸化物系化合物の測定も進展している。セラミックスの熱力学研究の物質的な広がりが感じられる。

無機・セラミックスにおける熱量測定としては低温熱容量測定の発表が最も多く、30年間で約250件発表されている。その主要なものは断熱型熱量計によるイオン性結晶における種々の相転移の研究である。相転移の機構解明研究において、熱容量測定は無機化合物に限らず極めて広い分野で多大の貢献を果たしてきた。熱容量測定により、相転移による秩序度変化であるエントロピー変化を直接測定できるからである。ガラス状態の研究、氷の低温安定相の発見、電子状態変化に関連した相転移の機構解明、同位体効果による相転移の消失、回転転移、超伝導体、低次元磁性体、整合-不整合相転移などの多種多様の相転移の機構研究が広範な物質群において行われており、多くの成果があがっている。最近では交流法から緩和法、断熱法までの装置が市販されるようになり、今後ますます多くの研究者が熱容量測定を使った相転移研究を行うようになることが期待される。また近年では、格子熱容量などの単調に温度変化する熱励起による寄与を詳細に解析し、計算機シミュレーションと合わせて考察することで格子欠陥構造に関する情報を抽出する研究も進展しており、熱容量の絶対値を解

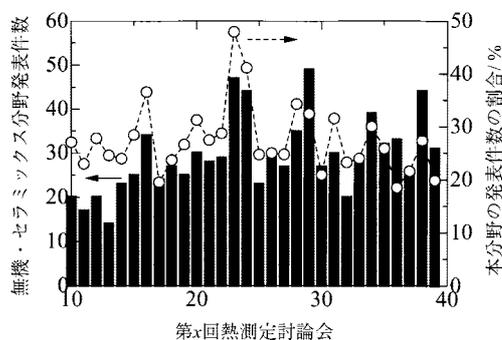


Fig.1 熱測定討論会における無機・セラミックス分野の発表件数(棒グラフ)と全体に対する割合()

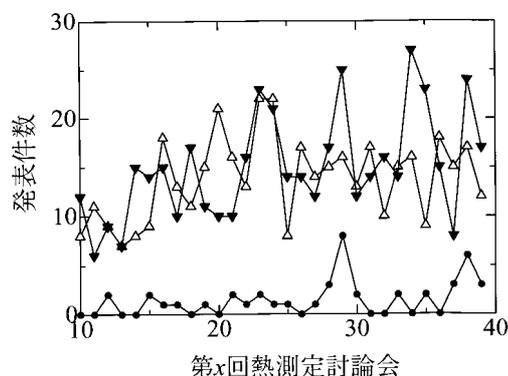


Fig.2 無機・セラミックス分野の熱量測定()、熱分析()およびその他()の発表件数

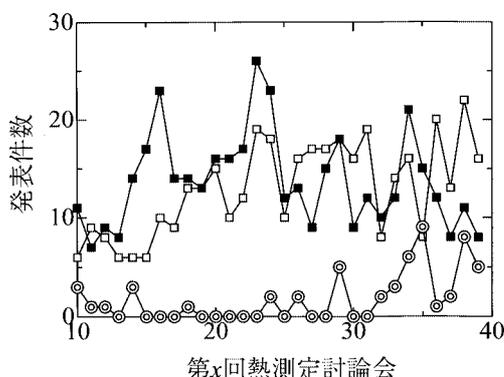


Fig.3 無機・セラミックス分野の非反応系熱測定 (□), 反応系熱測定 (○) および熱容量, 熱伝導率以外の物性量の温度変化測定 (△) の発表件数

析する格子振動の詳細な研究の道も開けてくるものと思われる。

4. 無機・セラミックス分野と熱分析

熱分解および反応挙動の熱分析による研究発表は非常に多く、この分野で最多である。30年で300件を超える発表が行われており、熱分析が熱分解挙動の研究に非常に有用で、かつ決定的情報を与えることを示している。TG, DTAを用いた研究例が多く、脱水反応, 有機酸塩の熱分析をはじめとした広い対象物について精力的な研究が行われ、理論的解析法や雰囲気の影響の効果なども活発に議論されている。一方、熱分析法自身もこの間大きく進歩してきた。第10回討論会では既にTG-DTA-MS同時測定装置やDTA-CG同時測定装置が報告されているが、第24回討論会前後からTG-DTA-MS同時測定装置が広く使用されるようになり、大きな研究成果をあげてきている。最近では、この他にも種々の同時測定装置が開発され、広く使用されるに至っている。また第30回討論会では昇温速度を一定に保つ温度制御ではなく、一定速度で反応が進行するように温度を能動的に制御する速度制御熱分析(CRTA)法が報告されている。この方法により反応による試料状態の均一化と質量変化曲線の分解能が向上し、無機化合物の熱分解分析にも広く用いられるようになってきている。また最近では、高真空中で試料を加熱したときに発生したガスを直接質量分析することで、極微量の発生ガス分析も可能となっており、新たな応用分野が開けることも期待できる。今後も新装置開発により飛躍の進歩が期待できる分野であろう。

無機・セラミックスのDTA, DSCによる熱分析は、熱測定が最も低品位のエネルギーである熱をプローブとして使っている点を遺憾なく発揮した例と言えるであろう。相

転移が起きれば、必ず熱にもそれを反映した何らかの異常が起きるはずである。DTA, DSCは無機・セラミックス分野では主に、高温域での複雑な相転移挙動, 高圧下での相転移挙動, 一連の化合物での相転移温度の系統的变化, 多成分系での相図の決定など研究に用いられている。今後も極限状況下で通常の熱容量測定が困難な場合, 多成分系の相図作成など多数の試料についての測定データが必要な場合, 少量あるいは微量試料で測定を行う必要がある場合などに広く使われていくことが期待される。また, 近年DSCと粉末X線回折の同時測定装置も市販され, 相転移研究に新たな手段として利用されることも期待される。

温度を変化させた時の試料のさまざまな物性変化の測定についても、熱測定討論会では無機・セラミックスの結晶構造や磁化率の温度変化, 熱伝導率, 熱膨張率, 温度を変化させての顕微鏡観察などが発表されるようになってきた。Fig.3に示すように、発表件数が近年増加している。熱測定を広く捉える観点がますます重要になってきていることを感じさせる。

5. おわりに

従来から分光学的研究が現象の一断面を鋭く切り裂くカミソリにたとえられるのに対し、熱測定は大木を切り倒す大きな斧に例えられてきた。また何でも叩き切れるが、必ずしも斬りたい所を切れるとは限らないという意味でもあろう。熱測定を、斧でなければならぬところにはおおいに斧として使い、カミソリで斬りたい所も、カミソリとともに斧でも斬って見るのも面白いのではないだろうか。新しい切り口が見えてくるに違いない。21世紀は熱力学の時代と言われる。無機・セラミックスにおける熱測定の分野にも大きな飛躍を期待したい。

(東京工業大学 応用セラミックス研究所 川路 均)

有機・高分子

編集委員会から表記の題名での執筆を依頼されたが、全体について述べるのは筆者の任に余るので、対象は高分子の転移に関する限られた分野に、またカロリーメトリに関する事柄も高分子熱分析からの視点になることをお許しいただきたい。

動的な測定手法である熱分析が最も活用されているのが、有機・高分子分野であろう。特に高分子は結晶の準安定状態やガラスの非平衡状態が多く、物性に関係するので、動的測定法である熱分析はその特徴を最も発揮できる研究対

象であると言えるだろう。示差走査型熱量計 (DSC) は開発された初期の段階から、高分子や有機物質を研究対象としてきた。初期のDSCが $-100 \sim 400$ を測定温度領域としてきたこともあるが、走査速度に依存する準安定あるいは非平衡という高分子独特の性質が多くの研究者の興味を引いたことが最大の要因と考えられる。とりわけ振動的な外部応力あるいは歪を加える動的熱機械測定 (DMA) は、動的粘弾性という高分子に顕著な特性を測定するので測定対象は高分子のみといっても過言ではないだろう。

1. 高分子結晶の準安定性

高分子結晶では長い分子鎖が折りたたまれて結晶 (折りたたみ鎖結晶) を形成する。高圧下で結晶化させることで分子鎖が伸びきった状態で結晶化する伸びきり鎖結晶も形成されるが、特殊な例である。表面自由エネルギーの分だけ自由エネルギーとして不利な折りたたみ鎖結晶が形成されるのは、長い分子鎖のエントロピー的な制約によるものであるが、まだ十分に理解されている訳ではない。

「分子鎖がどの程度の長さになると高分子としての特長が出てくるのか」という問題は多くの研究者の関心を集めていた。この解決のため分子量を変化させた高分子モデル化合物を用いた研究が行われ、*n*-アルカンの結晶構造ならびに相転移に対する分子量効果の研究がその代表である。中でも高見澤らによって行われたカップリング反応によって合成された一連の*n*-アルカンの相転移に関する研究^{1,2)}は、折りたたみ鎖結晶の実態を明らかにした点で優れた研究の一つである。彼らの初期の研究では、分子量分別したポリエチレンの希薄溶液から等温結晶化で得た単結晶ラメラの相転移と結晶ラメラの厚さとの関係から、折りたたみ結晶の熱的性質として次の点を明らかにしている。

- (1) 折りたたみは整数で行われている。
(整数折りたたみ則)
- (2) 折りたたみの臨界分子量が存在する。
- (3) 折りたたみ鎖結晶の融点は同じ分子量の伸びきり鎖結晶よりも低い。
- (4) 1回折りたたみ鎖結晶は伸びきり鎖結晶へ再組織化する。

特に(3)と(4)の点は、結晶表面の折りたたみ部分を γ 線照射で架橋させた再組織化できない折りたたみ鎖結晶を用いて、その融点をDSCで 0.5 K min^{-1} という遅い昇温測定から明らかにされた。折りたたみ鎖結晶の準安定性を具体的に示した研究である。分子量分布を持たない*n*-アルカンを用いたその後の研究で、伸びきり鎖結晶から折りたたみ鎖への臨界分子量は、炭素数120であることが明らかにされた。³⁾

非晶領域に架橋を導入することで再組織化を抑制した試

料の融解過程の研究は、十時らによってナイロン繊維に対しても行われている。^{4,5)} この過程は「エントロピー非生成過程の融解 (Zero-entropy production path melting)」として知られている。最近では 50 K min^{-1} 以上の高速昇温による測定が盛んに行われているが、準安定な高分子結晶の再組織化速度はかなり速く、実態を観察しているよりも非定常状態を誤って解釈することが心配される。

これらのモデル化合物による研究から、相転移に対する「偶奇性効果 (odd-even effect)」が見出されている。特に、*n*-アルカンの固相転移ならびに融点に対する炭素数の偶奇性効果は顕著である。⁶⁾ 偶奇性効果は液晶の相転移にも見出されていて、メソゲンに結合した柔軟鎖部分の炭素数による融点、液晶転移、等方性転移に対する効果が知られている。同様の偶奇性効果は主鎖型高分子液晶でも確認されている。⁷⁾ このような偶奇性効果が現れる原因は不明な点も多いが、奇数炭素鎖と偶数炭素鎖の結晶中での配列の差に起因すると考えられている。偶奇性効果は相転移に対してのみならず結晶化のような速度過程⁸⁾でも観察される場合があり、原因を含めて今後とも関心が持たれるテーマである。

2. 熱容量測定

「誰でも」注意深く測定することで「室温以上の温度領域」の熱容量を「2%以内の精度」で測定できる点が、DSCによる熱容量測定の特徴の一つである。⁹⁾ DSCによる熱容量データベースがWunderlichのグループによって作成され、種々の高分子の熱力学データが集積されている。¹⁰⁾ 熱容量の実測データは -150 から 300 の温度範囲であるが、分光法のデータから計算した熱容量データを加えて、種々の高分子の残余エントロピーが推定されている点が特徴である。¹¹⁾ ただし、この残余エントロピーの値は熱容量の実測データと分光データから計算されたもので、計算過程は明らかにされていないので信頼性には疑問が残る。しかし、単結晶といえども非晶領域を含む高分子では、残余エントロピーなどのデータが蓄積されることで、分子鎖の乱れが高分子の一次構造 (化学構造) によるものなのか二次構造 (立体規則性などのコンホメーションが関わる構造) 以上の高次構造によるものなのか明らかにされるだろう。Wunderlichらのもう一つの仕事は、結晶性高分子の構造を結晶領域と非晶領域の二相構造から準結晶領域 (分子鎖が配向するなどの影響で結晶と非晶の中間状態でDSC測定から得られた融解エンタルピーとガラス転移における熱容量のジャンプから評価する) を加えた三相構造へ方法を提案したことである。¹²⁾ しかし、この中間状態は必ずしも独立した領域として定義される訳ではないので、あくまで定性的な議論であることに留意しなくてはならない。

DSCによる熱容量測定には、ある温度領域を連続昇温する場合と段階的に測定する場合に加えて、温度変調DSC (MDSC) による方法がある。MDSCでは等温過程での熱容量変化を測定できるなど、新しい展開が期待される。

3. ガラス転移と緩和現象

走査速度が任意に選べる点でDSCは、緩和現象(ガラス転移が主な観測対象になるが)を測定するのに適している。筆者が学生時代の教科書(1960年台後半から1970年代前半)ではまだ一部の教科書で「ガラス転移は二次相転移である」という誤った記述が残っていたが、この頃からようやく高分子の分野でも「ガラス転移は緩和現象」という認識がされるようになった。この認識が根付くのに大きな役割を果たしたのが、熱分析、特にDSCとDMA(正確にはDMAではなく動的粘弾性測定)である。DSC測定の場合、融解開始温度はほとんど昇温速度に依存しないが、ガラス転移温度は昇温速度に強く依存する。動的粘弾性測定では、ガラス転移温度は測定周波数に依存し、緩和時間はWLF(Williams-Landel-Ferry)型の温度依存性を示す。¹³⁾

非晶性高分子をガラス転移以下の温度で保持することで、DSC測定ではガラス転移領域に吸熱ピークが観察されるようになり、この吸熱ピークの温度やエンタルピーが保持時間や温度に依存することが報告されるようになった。現在では「エンタルピー緩和」として知られているこの現象も、当時はGeilによって提案されていた非晶構造¹⁴⁾と結び付けられた議論がなされていた。ガラスの非平衡性に基づくこの緩和現象は、高分子を対象としてはKovacsによる体積測定¹⁵⁾が最初である。ガラス転移温度を挟んで、熱履歴が緩和過程に反映される「記憶効果(memory effect)」を見出している。

1970年台から、エンタルピー緩和に伴う高分子ガラスの物性変化を「Physical aging」¹⁶⁾と呼んで多くの関心を集めるようになった。高分子の場合、エンタルピー緩和は主鎖の内部回転運動によってもたらされるので¹⁷⁾、高分子中の低分子の拡散運動は顕著に緩和の影響を受ける。物質の分離に高分子膜を利用されるに伴って、ガラスの緩和と拡散・吸着の関係も議論されるようになってきた。力学物性との関係も、エンタルピー緩和時間と力学緩和時間とが直接対応することが明らかになり¹⁸⁾、高分子材料の寿命予測にエンタルピー緩和時間が利用するなど応用的な範囲が広がっている。

4. カロリメトリの影響

カロリメトリによる高分子の測定は限られているが、種々の多分散性を有する高分子の転移を理解する上で、カロリメトリによる純物質の相転移やガラス転移に関する研

究成果は重要な意味を持つ。とりわけ準安定状態や非平衡状態の理解やそれらの安定化の解釈を行う上でカロリメトリの研究成果の大きな役割を果たしてきたといえるだろう。

高分子結晶の準安定性とそれに伴う融解・再結晶化や再組織化あるいはガラス状態やその緩和現象は、純物質のエタノールやシクロヘキサノールなどで観察されるガラス状態ならびにその相転移や緩和現象と同様な振る舞いをする。^{19,20)} エタノールのガラス性液体の冷結晶化や準安定なガラス性結晶の融解・再結晶化過程のギブズエネルギーによる取り扱い、複雑な高分子結晶の融解過程を解釈する上で有効な手段となっている。

n-アルカンの相転移に関する研究と同様に、液晶のカロリメトリの研究結果ならびにその相転移の分子レベルでの解釈^{21,22)}は、高分子の多系相転移や凝集相形成メカニズムを考える上で有用であると考えられる。高分子液晶はメソゲンの位置によって主鎖型と側鎖型に区別されるが、液晶形成能はメソゲンの種類とそれを繋ぐアルキル鎖などの柔軟なスペーサー分子との組み合わせによって決まる。その組み合わせの微妙なバランスが液晶形成能を決定しているため、「分子内溶媒」²³⁾の考え方は高分子液晶を設計する立場からも感心がもたれるだろう。明らかな液晶構造を形成しなくても、溶融状態で配向構造が残る場合もしばしば観察される。例えばポリエチレンテレフタレートベンゼン環がナフタレン環になったポリエチレンナフタレートでは溶融状態でも強い凝集構造が存在すると考えられている。メソゲンとスペーサーが段階的に凝集・融解を行うというカラムナー液晶の相転移における分子的解釈と同様に考えることができるだろう。

イソシアノシクロヘキサノールではコンホメーションと分子配向の凍結が独立して起こることが明らかにされている。²⁴⁾ 高分子のように分子内自由度の大きい分子では、結晶形成はコンホメーション、分子配向、配置の秩序形成で構成される。溶融状態からの結晶化ではこれらの秩序形成は同時に生じるが、冷結晶化過程では速度の差から独立に観察される場合がある。高分子は共有結合による分子鎖方向の制約によって、結晶化やガラス転移は共同的な現象として捉えられているが、最近では各秩序が独立に形成・崩壊が起こっている可能性が高くなってきた。いずれにしても、純物質の熱力学的研究成果が多分散な高分子の相転移や構造形成、さらには緩和現象を考える上で先駆的なものであったことは確かである。

5. 将来への期待

有機・高分子分野での熱分析装置としては、DSCやTG/DTA以外にDMAや誘電緩和測定など測定周波数を変化させる方法が、分子運動の緩和時間が評価できるという

理由で用いられてきた。DSCのこの分野での発展は、DTAから熱補償型ならびに熱流束型DSCへと変化し、最近では温度変調法、試料制御法、同時測定など新しい測定法の展開が進められている。しかしながら装置のハード面での大きな進歩は、残念ながら進んでいないのが現状である。有機・高分子を測定対象とする場合、装置の高感度化、高速応答性が求められる。特にナノテクノロジーを背景とした微小試料への対応は急がれるだろう。ナノカロリメトリ²⁵⁾に対する期待は膨らむ。

温度ならびに周波数の関数として物性値を測定する技法には、DMAや誘電緩和測定の外に光音響法、熱刺激電流法など高分子の分子運動を様々な観点で観察できる方法がある。温度変調法や熱容量スペクトロスコピーに加えて、温度波熱分析のように新しい手法が提案されている。²⁶⁾分子情報に対応する周波数応答を含んだ熱分析法はこれからも期待される分野と考えられる。

文 献

- 1) K. Takamizawa, Y. Sasaki, K. Kono and Y. Urabe, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* **19**, 285 (1976).
- 2) 高見沢徹一郎, 熱測定 **16**, 112 (1989).
- 3) 占部美子, 飯田貴康, 山元博子, 第30回熱測定討論会要旨集, p.184 (1993).
- 4) 十時 稔, 川口達郎, 熱測定 **12**, 2 (1985).
- 5) M. Todoki and T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* **15**, 1507 (1977).
- 6) P. K. Sullivan, *J. Res. NBS, Phys. Chem.* **78A**, 129 (1973).
- 7) Y. Maeda, T. Mabuchi and J. Watanabe, *Thermochimica Acta* **266**, 189 (1995).
- 8) H. Hatakeyama, H. Yoshida and J. Nakano, *Carbohydrate Res.* **47**, 203 (1976).
- 9) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定 **13**, 9 (1986).
- 10) B. Wunderlich, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 431 (1978).
- 11) K. Loufaki and B. Wunderlich, *Macromolecules* **20**, 2474 (1987).
- 12) H. Suzuki, J. Grebowicz and B. Wunderlich, *Makromol. Chem.* **189**, 1109 (1985).
- 13) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
- 14) G. S. Y. Yeh and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci.* **B1**, 235 (1967).
- 15) A.J. Kovacs, *J. Polym. Sci.* **30**, 131 (1958).
- 16) L.C.E. Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam (1978).
- 17) 吉田博久, 熱測定 **13**, 191 (1986).
- 18) H. Yoshida, *Thermochimica Acta* **266**, 119 (1995).

- 19) O. Haida, H. Suga and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
- 20) H. Suga and S. Seki, *J. Non-cryst. Solids* **16**, 171 (1974).
- 21) A. Sato and K. Saito, *M. Sorai, Liq. Cryst.* **26**, 341 (1999).
- 22) S. Asahina and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **28**, 1085 (2001).
- 23) 齋藤一弥, 生産と技術 **54**, 46 (2002).
- 24) I. Kishimoto, J. J. Pinvidic, T. Matsuo and H. Suga, *Proc. Jpn. Acad.* **67B**, 66 (1991).
- 25) 徂徠道夫, 「ナノカロリメトリの開発と応用」平成14年度科学研究費補助金報告書 (2003).
- 26) 特集「周期加熱法」, 熱測定 **29**, 2-37 (2002).

(東京都立大学大学院工学研究科 吉田博久)

タンパク質 ・ 微生物 ・ 生 体

1. はじめに

学会設立30周年の記念特集として「タンパク質・微生物・生体」分野の歴史および今後の展望について執筆するよう依頼を受け、この機会に熱測定誌を中心にそれ以前の歴史を振り返ってみようと思っていた。しかし、私の能力と時間不足のため過去の文献の内容にまで踏み込んで分析できなかったこと、また私の専門のタンパク質にかなり偏った内容になってしまったことをまず最初にお許し願いたい。

2. 1970年代の生物熱力学

文献リストに示すのは、1989年までの熱測定誌のレポート・資料などの中から、この分野に関連する記事を集めたものである。まず、このリストから、設立当初の熱測定学会が生物熱力学分野と密接な関係を持っていたことがわかる。1975年に古賀邦正氏他による微生物系熱測定懇談会報告から始まり、国内外で行われた細胞・個体レベルあるいは分子レベルの生物熱力学分野の研究が活発に行われたことが伺い知れる。1977年～1982年に報告されている生物熱力学合同委員会報告(生化学における平衡データの測定および表示に関する推奨, 細胞系の熱量測定 - 熱量測定および実験結果の報告に関する推奨)は、この分野での研究がこの時期以前から活発に行われており、その定量的な比較・解析が可能となってきた状況を反映したものと考えられる。これは、現在の生体分子研究が多数を占めている状況と比較して大変興味深い。

1970年代始めに当時のソ連タンパク質研究所 P. L. Privalov 氏らによって開発された生体分子の希薄溶液で測定可能な断熱型示差走査微小熱量計が、DASM シリーズとして市販され、また、1977年からは MicroCal 社が同種の装置 (MC-1) を市販し、タンパク質・核酸・生体膜・糖など生体分子の熱力学的安定性の研究において熱測定は最も信頼性の高い測定法として認められるようになる。多くの単ドメインを持つタンパク質は協同的 (2 状態的) な熱転移を起こすこと、熱転移に伴うエンタルピー変化に熱容量変化に起因する大きな温度依存性が存在すること、この熱容量変化がタンパク質構成原子団の水和の変化によって決められること、タンパク質の立体構造の安定性を決めるギブズエネルギー変化が大きなエンタルピー変化とエントロピー変化の相殺によって実現されていることなど、現在ではタンパク質の教科書に必ずでてくる熱力学的な基本原理が既に 1970 年代に明らかにされた。

特にタンパク質の立体構造安定性と水分子との関わりは、1980年代以降急速な勢いで解明され始めたタンパク質立体構造と熱力学的安定性の比較によって、定量的な議論が可能となった。タンパク質の構成原子と同様に定まった位置に固定されて観測される立体構造に組み込まれた水分子から、DNA の溝やある種のタンパク質の表面に塊で存在する水分子、バルクの水と非常に早く交換はするがほぼ同じ位置に結合して観測される水分子、X 線結晶解析では見えないが熱容量や密度がバルクと異なる水和水まで、水分子は様々な様式で生体分子と相互作用し、生体分子のユニークな立体構造形成を可能にしている。最近の熱測定討論会でも、生物熱力学のセッションでは、必ず生体分子と水の相互作用が話題になっている。細胞や種子のガラス転移温度が含水率で大きく影響を受け、これが細胞の活動や鮮度の維持に重要な効果を持つことも報告されるなど、水と生物熱力学の深い結びつきは、現在も最も重要なテーマの一つである。

3. 1980 年代以降の展開

1980年代以降は、より複雑な立体構造を持つ分子の熱力学的安定性の解析や、単純な立体構造を示すタンパク質における非天然構造に関する熱力学的な研究に、熱測定が用いられるようになる。また、遺伝子操作・タンパク質発現技術の発展により、任意のアミノ酸配列を持つタンパク質を比較的少量に合成することが可能となり、天然タンパク質とアミノ酸置換体との熱力学的安定性の比較や、全く新規なアミノ酸配列を持つタンパク質の熱安定性評価に熱測定装置が使用されるようになる。文献リスト 11 の小特集「熱測定への期待と提言」に寄稿されている「生体高分子研究の方向」(郷信広氏)にも、生体高分子の研究におい

て「基礎的、確実・大局的という優れた性格を持つ」熱測定と、NMR や計算機シミュレーションなどの「より多くの情報を与える手段との併用」の重要性を指摘すると同時に、「遺伝子操作技術の応用」によって、「複雑な分子機械であるタンパク質の自然の設計原理を明らかにしてゆくことができる」と期待を示していることとも合致している。

1980年代終わりから 1990年代は測定装置のコンピュータ制御による自動化が急速に進み、高精度の装置が初心者あるいは非専門家にも簡単に使用できるようになった。私が熱測定を開始した 1985 年には国内に数台しかなかった生体分子用の熱測定装置が、続々と生物分野の研究室に導入され、この分野の学会で熱測定が当たり前の分析装置となった。また、生体分子間の相互作用を調べる測定法として等温滴定型熱量計が普及してゆくのがこの時期である。

このような研究から明らかになる生物熱力学データは、データベースとして整備することで新しい研究分野が生まれてくると考えられる。例えば、皿井明倫氏や上平初穂氏らによってタンパク質の熱力学的安定性に関するデータベース (ProTherm: <http://gibk26.bse.kyutech.ac.jp/jouhou/Protherm/protherm.html>) が世界に先駆けて公開され、現在も着実にデータ更新が行われている。タンパク質立体構造のデータベースが、構造生物学という学問分野の発展の基盤となったように、これらの熱力学データベースを基盤とするどのような新しい学問分野が現れるかに注目したい。

4. 今後の展望

郷氏の提言の 5 年後に寄稿された文献リスト 15 の「生体高分子研究の展開によせて」(高橋克忠氏)では、「より低濃度での測定が可能な高感度の装置が必要であり、現在ある装置はこの条件を満たしていない」と、生体高分子測定に用いる熱測定装置の感度が不十分であることを強調されている。その後の改良によって、現在ではこの当時に比べて濃度は数分の 1、半分の溶体量 (従って必要な試料量は 1 桁少ない) での測定が可能になってはいるが、根本的な解決となるような画期的な測定法はまだ出現していない。あと 2 桁感度や再現性が上がり、数 μg (数百 pmol) の試料量でタンパク質の安定性や相互作用が計測できるようになれば、熱測定は生体分子のほとんどの研究対象に用いられるようになるのではないかと期待される。

一方、細胞や個体レベルを対象とした研究では、連続的で非破壊的な計測が容易であるという熱測定の特徴を利用したものが多のが現状である。細胞の増殖を代謝熱を測定することで定量するなどが代表的な測定である。また、このような評価法を利用して、各種の薬剤の細胞や微生物への影響を定量的に表すことが可能となる。また、動物や昆虫の活動の個性なども、活動の際に発生する熱の時間経

過を観測することで定量化することも行われている。

タンパク質などの生体高分子の立体構造形成や機能に関する熱力学的な測定は、本質的に熱力学的であるこれらの現象を理解するのに重要なものであった。生細胞や微生物などのように代謝や増殖などの生命活動を対象にする場合には熱平衡とは考えられないが、対象の総エネルギーの変化を直接測定するという他の測定にないユニークさを熱測定は持っていることを再認識することは重要であろう。また、生体高分子において郷氏が先に指摘したように「より多くの情報を与える手段との併用」が、このような更に複雑な研究対象を理解するには不可欠であろう。

また、個体あるいは細胞全体の熱を測るのではなく、空間的・時間的分解能を高め、例えば細胞内の微小器官で発生する熱だけを時間の関数として観測することによって熱測定の情報を増やすことも期待できる。現在、微小な熱電対や赤外線画像解析による温度測定などが試みられている。最近発展の著しい、ナノメートルの分解能を持つ生体分子の一分子計測・制御技術を活用することも期待される。ゲノム情報科学の発展に伴って、細胞あるいは個体全体をシステムとしてとらえる研究が、物理化学の研究対象となりつつある現状を考えると、このような方向の研究も今後重要になるように思われる。

文献リスト

- 熱測定誌で見る1980年代までの生物熱測定分野の発展 [学会レポートなどから]
- 1) 微生物系熱測定懇談会報告：古賀邦正、藤田暉通、脇哲朗、正田誠、宮川金次郎、熱測定 2, 127(1975).
 - 2) "Workshop on Thermodynamic and Calorimetric Studies on Biological Systems" に出席して：田村 守、熱測定 3, 114 (1976).
 - 3) J.M. Sturtevant 教授講演会報告：高橋克忠、前田好美、熱測定 4, 34 (1977).
 - 4) 生物熱力学の分野における国際活動：菅 宏、熱測定 4, 126 (1977).
 - 5) International Conference on the Application of Calorimetry in Life Sciences に出席して：藤田暉通、熱測定 4, 132 (1977).
 - 6) 生物熱力学の分野における国際的活動(II) 生化学における平衡データの測定および表示に関する推奨(上)：生物熱力学合同委員会(広海啓太郎、菅 宏共訳)、熱測定 4, 172 (1977).
 - 7) 生物熱力学の分野における国際的活動(II) 生化学における平衡データの測定および表示に関する推奨(下)：生物熱力学合同委員会(広海啓太郎、菅 宏共訳)、熱測定 5, 77 (1978).

- 8) 細胞系の熱量測定 - 熱量測定および実験結果の報告に関する推奨, IUPAC 生物熱力学合同委員会(藤田暉通訳)、熱測定 9, 38 (1982).
- 9) Bio-calorimetry 国際シンポジウムに参加して：上平初穂、熱測定 9, 87 (1982).
- 10) 蛋白質と生体膜の熱力学に関する国際シンポジウムに出席して：藤田暉通、熱測定 11, 45 (1984).
- 11) 生体高分子研究の方向：郷 信広、熱測定 11, 200 (1984).
- 12) ワークショップ「微生物系の熱分析」：高橋克忠、熱測定 11, 153 (1984).
- 13) 熱測定ワークショップ「生物系へのカロリメトリーの応用」報告：高橋克忠、熱測定 13, 60 (1986).
- 14) プリパロフ教授講演会報告：上平初穂、熱測定 13, 168 (1986).
- 15) 寄稿 生体高分子研究の展開によせて：高橋克忠、熱測定 16, 235 (1989).

(長岡技術科学大学 生物系 城所俊一)

医 薬 品

医薬品は、主に人の疾病の診断、治療に用いられる物質であるため、実際に製剤として用いられるまでにはその有効性、安全性、安定性が厳しく評価される。医薬品分野においても熱分析はさまざまな応用がなされてきた。

医薬品分野に熱測定を取り入れて本格的な研究を始めたのは、1960年代に熱量計を用いた錠剤の崩壊、錠剤からの医薬品の溶解に関する研究であろう(千葉大学名誉教授 仲井由宣先生)。この研究が行われた頃の日本薬局方による崩壊試験法は、現在使用されているような崩壊試験器を用いたものではなく、三角フラスコに試験液を入れて一定時間ごとに三角フラスコを手で振り一定時間内に錠剤が崩壊するかどうかを判定するという方法であった。そのような時期に、自作の熱量測定装置で錠剤の崩壊速度を求め、さらに医薬品の溶解速度の評価を試みられたことは、薬剤学・製剤学分野の研究が模索の時代であったことを考えると画期的な研究であった。その後、等温微量熱量計を用いた医薬品分野の研究は、原薬や製剤の濡れ速度、製剤からの主薬の溶解速度、水溶液中での医薬品無水物から水和物への結晶転移速度などを deconvolution 法という数学手法を用いてより厳密に速度論的に求める研究へと発展した。また、浸漬熱から医薬品の濡れやすさの評価、溶解熱から原薬の結晶化度の評価なども行われている。さらには、医

薬品の安定性評価、製剤の処方化検討にも応用されている。また、滴定型熱量測定を用いた研究では、溶液中での医薬品とシクロデキストリンとの間の包接化合物の安定度定数の評価、相互作用機構についての研究、さらには、医薬品と血清アルブミンとの間のタンパク結合能などについての研究がなされている。

示差走査熱量測定、示差熱分析及び熱重量測定については、第13改正日本薬局方第2追補（1999年12月公布）で一般試験法に熱分析法が採用された。第1法として示差熱分析法（DTA）又は示差走査熱量測定法（DSC）、第2法として熱重量測定法（TG）が収載されている。以前から医薬分野では熱分析法は汎用されてきたが、局方に収載されたことから物性評価法として公に用いられることになった。医薬品には、結晶多形、水和物が数多く存在しており、微量で簡便に測定できることから、その評価、相互の転移挙動の評価に益々利用されるものと思われる。DSCあるいはDTAを用いた医薬品分野の初期の研究には、2成分系の相図の研究、医薬品の純度測定、TGによる溶媒和物からの脱溶媒の速度論解析などが行われた。

医薬品は単独では非晶質化が難しいが、結晶セルロース、シクロデキストリンなどの添加剤と混合粉碎すると非晶質となることがDSCより確認された。さらに、医薬品とメチルシクロデキストリンとの混合粉碎物では、昇温中に包接化が起きることがDSCより確認された。熱分析の情報から密封加熱による包接化合物形成への研究に発展した。医薬品の非晶質は、DSCの密封セル中に医薬品を入れ融点以上まで昇温して、その後急冷する（融解物急冷法）と得られる。このガラス状態の医薬品は非平衡状態のため不安定であり、安定な状態へと移っていく。DSCを用いた非晶質の緩和に関する速度論的解析が数多く行われ、非晶質医薬品の安定性予測へと発展している。非晶質の研究には、温度変調DSCも開発され、ガラス転移と非晶質の緩和の分離が可能になった。非晶質医薬品の緩和については、TMA（熱機械測定）を用いて体積変化より緩和挙動が検討されている。添加剤の中には多孔性の物質もあり、多孔性の添加剤と医薬品を混合すると特異的な熱挙動を生じることがDSCより認められた。DSCによる融解熱の評価より、多孔性添加剤中での医薬品は、分子レベルでの分散、乱れた微細結晶などとして存在することが推測された。非晶質、複合体、多孔性物質との混合は、いずれも難溶性医薬品の溶解改善に関係するため数多くの研究がなされている。

医薬品は、結晶多形、溶媒和物などの物理化学的性質を解明する必要がある。熱測定は、結晶転移や溶媒和物の脱離などについて有益な情報を与えてくれるが、構造に関する情報を与えてくれない。それを補完する手法として、近年、X線回折とDSCを同時に測定する装置が開発された。

このX線-DSC同時測定装置を用いると、温度とともにどのような転移をするか容易に評価することができるようになった。さらに、この装置に湿度コントロールを装備すると結晶転移に対する湿度の影響について知ることができ、さらに厳密な結晶転移挙動を検討することが可能になった。X線-DSC同時測定は、低温での測定や減圧下での測定も可能であり凍結乾燥製剤の製法検討についての研究が可能である。その他の同時測定の例として発生気体の確認にTG-MASが利用されている。また、熱分析とスペクトルを同時に測定するDSC-IRは、温度変化に伴う物質の分子レベルでの状態変化の評価が可能である。さらに近年、顕微熱分析が開発され製剤のミクロンオーダーでの解析を行うことが出来るようになり、主薬の分散状態、コーティングの状態などより微視的な検討が可能になった。今後は、測定精度の更なる向上は勿論であるが、他の分析機器との同時測定により熱的現象をより厳密に評価できるような装置の開発、現在の医薬品産業の国際化と医薬品開発のスピードアップを踏まえて大量の試料の物性に関する情報処理を迅速にできるようなシステムの開発が期待される。

（東邦大学 薬学部 寺田勝英）

食 品

食品の科学・技術において、DSCが普及するに伴い、炊飯過程、澱粉の糊化・老化、蛋白質の熱変性、多糖類のゾル・ゲル転移、油脂の融解、食品中の水の存在状態などがDSCにより研究されている。

食品は多成分の混合系であるが、その中の主要成分の挙動・性質が分かれば、問題が解決することも多い。たとえば、炊飯過程は主として澱粉の糊化であるし、チョコレートの融解はカカオ油脂の融解であり、ゆで卵の調理過程はオвалブミンの熱変性過程である。もちろん、これらの問題において、共存する他の成分の影響を調べなければならないことは言うまでもない。

1. 炊飯過程、澱粉の糊化・老化

米飯のおいしさはほとんどテクスチャーによって決まるといわれている。大容量DSCセルを使えるようになり、米粒と水の混合系の昇温DSC曲線（炊飯のシミュレーション実験）が調べられるようになった。炊飯時（昇温時）における糊化に伴う吸熱ピークはおいしい米飯（ふんわりとして粘りけがある）と関係がある。おいしいご飯の方が糊化に伴う主吸熱ピークの他にそれより低温に小さい吸熱シ

ヨルダが現れる傾向がある。

澱粉の糊化・老化について多くの測定例がある。澱粉は起源により性質が異なるが、それはアミロースとアミロペクチンの含量比やそれぞれの多糖の鎖長・鎖長分布、脂質その他の成分の含量などが異なるばかりか、澱粉粒の構造も異なるためであり、したがって物性が異なる。

多くの澱粉の昇温DSC曲線には60～70に糊化に伴う吸熱ピークが見られ、水分が十分にある場合には、このピーク温度は澱粉の濃度にほとんど依存しない。糊化した澱粉を低温で保存した後の再昇温DSC曲線には、老化に伴ない緩やかな吸熱ピークが見られる。老化の初期過程はアミロースのゲル化によって引き起こされると考えられているが、アミロペクチンが関与する老化過程は緩慢に進行する。長時間後の再昇温DSC曲線中の吸熱ピークが昇温後一日程度後の吸熱ピークより低温側に現れるのは、熱的に弱い構造の再形成によるものと考えられる。澱粉の糊化に対する糖、塩、酸などの添加の影響も調べられている。糖の添加により糊化に伴う吸熱ピークは高温側に移動する。糖の添加により老化を遅らせることができる。糖の種類、濃度の影響を定量的に調べることが容易であるため、今後澱粉関係者の間でますます熱分析が使用されると考えられる。

2. 蛋白質の熱変性

蛋白質水溶液の昇温DSC曲線には蛋白質の変性に伴う吸熱ピークが見られるが、澱粉の場合と同様、昇温速度の上昇により高温側に移動するので、昇温速度をゼロに外挿した温度を採用するべきである。卵の貯蔵過程において、濃厚卵白が減少し、水様性卵白が増加する。卵に含まれるオвалブミン、リゾチーム、コンアルブミン、グロブリンなどの蛋白質の変性温度は既に調べられている。この過程でオвалブミンが中間体を経てs-オвалブミンに変化することが知られているが、このような鮮度判定、保存条件の検討などにも、熱測定は簡単に使えるので、このような方面でもますます盛んに使われると考えられる。

3. 多糖類・蛋白質のゾル・ゲル転移

多糖類は食品のテクスチャー（口ざわり、歯ごたえ、のど越しなどの口腔内で感覚される性質の総体）をコントロールするために広く用いられているが、その内でもゲルを形成する多糖（アガロース、カラギーナン、ペクチン、アルギン酸、ジェラン）、増粘多糖（キサンタン、グアー、ローカストビーン）などが良く用いられる。単独ではゲルを形成しないが、混合によりゲル化する系についてもよく研究されている。このゲル化に際して、コイルヘリックス転移がDSCによって検出されるためである。

ゼリーなどの融解は昇温によるゲル-ゾル転移である。

ジェラン、ゼラチン、寒天、カラギーナンなどではヘリックスが水素結合により凝集して架橋領域が形成されるものと考えられているが、昇温によりヘリックスコイル転移が観測される。しかし、たとえば、ナトリウム型のジェランの曲線中のピークは鋭いが、商業的に出回っている普通の脱アシル化ジェランではほかの金属も含まれており、ずっとブロードな曲線しか見られない。

メチルセルロースなどのセルロース誘導体水溶液では昇温によりゲルが形成されるが、この際にも吸熱ピークが観測される。これは疎水性相互作用によるものと考えられているが、そのエネルギーは水素結合と比較してかなり低いので、感度の高いDSCでないと観測できない。

4. 油脂の融解、食品中の水の存在状態

油脂の結晶の融解についても、X線構造解析などとあわせて、詳しく調べられている。また、低温DSCにより食品中の水の存在状態を調べることができるので、多くの研究がなされている。氷あるいは油脂結晶の融解において吸収される熱量を融解熱という。これは潜熱の一種である。逆に水が凍結すると凝固熱として発熱が起こる。これはそれぞれDSCの吸熱あるいは発熱ピークとして捉えることができる。融解やゲルゾル転移あるいは澱粉の糊化のような秩序構造の崩壊する現象（前述）では、一般に昇温DSC曲線において吸熱ピークが見られることが多い。さらに、食品分野では、ガラス化についての研究がDSC、NMRなどにより活発に行われている。

食品の熱測定についてはThermochemica Actaの特集号やThermal Analysis of Foods (V.R.Harwalker & C.-Y. Ma, Ed., Elsevier, 1990)などの単行本が出版され、Food Hydrocolloids, J.Agriculture and Food Chemistry, J. Food Science, Carbohydrate Polymersなどの学術誌にも多くの関係論文が掲載されてきたが、今後本学会の「熱測定」誌にも発表が予想され、一層の発展が期待される。

（大阪市立大学大学院生活科学研究科 西成勝好）

溶液・コロイド・界面

1. 溶液

日本における水や小さな分子からなる溶液の熱測定の黎明期では1926年に発表されている廣部の混合熱測定を先ず上げなければならない。廣部の試作した熱量計は最も精度に厳しいといわれたM.L. McGlashan教授に絶賛されるほど精度の高いデータであり、精密熱量測定を行なうため、

基本的に検討しなければならない全ての事柄を丁寧に検証している。この結果は77年経った現在でも確度の高いデータとして取り扱われる。この後少し経って関西を中心に理論の検証などの必要性和電気技術の進歩とあいまって熱測定が再度新しい原理と共に活発に行なわれるようになった。この時期には熱測定誌の前身であるNEWSLETTERおよび「熱および温度測定」がその進展状況の報告と普及に重要な役目を果たし、会誌「熱測定」がその中で「解説」、「特集号」あるいは「熱測定の進歩」としてこの役目を引き継いだ。

廣部は溶液の熱測定に等温壁型熱量計を用いたのと同様に世界でも先ず等温壁型熱量計を用いた高精度の溶解熱熱量計などが市販され、高い精度で色々な問題の解決に利用された。しかしこのようなバッチ型熱量計は測定に多大の時間を費やす事から Van Ness等によって等温置換型熱量計が報告され、短時間で全濃度範囲が測定できるようになった。更に完成された等温置換型熱量計が大阪市立大学のグループにより報告され、この時代の最先端を担う多くの報告がなされた。しかしこの等温置換型熱量計は媒体に水銀を使わなくてはならないため水銀と反応する系には使えない、環境問題などのために管理が難しいなどの問題があり、次第に利用が少なくなった。それに替わって粘度の高い系には完全混合の問題を残すがフロー型熱量計が主流となった。その特徴は測定系に気相が無く、特に高温や高圧の条件での測定が比較的容易に出来ることから産業界で求められている高圧・高温の超臨界状態などの領域でその威力を発揮している。このフロー型熱量計の問題点は如何に脈流のない定流量ポンプが使えるかが測定精度を左右している。また少ない試料量で測定するのが難しい点などである。とくに生体物質や貴重な高純度物質を研究対象とする場合は更に改良の必要があると考えられる。少量で測定できるストロブドフロー型も報告されているが継続した報告がない。そこで等温滴定型熱量計がこの要求を満たすため登場してきた。0.2 cm³以下で測定できるような熱量計も登場しているがmJ程度の熱量を1 cm³程度で測定できるものが主流である。タンパク質水溶液や金属キレート反応などの結合エンタルピーや他の熱力学量の決定、アイソトープ、光学異性体同士の相互作用など、非常に小さな基本的な問題の解決などに威力を発揮している。これらの測定は殆ど双分子型の熱量計で、若干の等温壁型熱量計も利用されているが伝導式熱量計あるいはベルチエ素子を使った等温型熱量計が主流となっている。現在の測定感度はmJを%程度の精度で測定できる。

今後開発が期待される熱量計は、

- (1) 1 ml程度で全濃度範囲が測定できる
- (2) 測定感度がnW, μJで1%以上の精度を有する

- (3) 高温(臨界点付近), 高圧で測定できる
 - (4) 低pHあるいは高pHなど厳しい環境下での安定した測定が可能
 - (5) 短時間で測定出来るいわゆる時定数が小さい
 - (6) 試料と非接触で測定できる
 - (7) 高感度でありながら, 測定の様子が外部から観察できる
 - (8) エネルギーの出入りだけではなく, pH, 粘度, 密度, 圧縮率, 誘電率, 電気伝導度, 磁化率, 酸素濃度, CO₂濃度, 吸光度など同時に色々な測定が可能なるマルチチャンネル機能を有する
- などである。 (近畿大学理工学部 木村隆良)

2. コロイド

多くの物質はコロイド粒子として実在しているが、それはOstwaldによって「無視された大きさの世界」と表現された。コロイドの特徴は界面効果が非常に大きい事と、溶質と媒体との組み合わせによって組織体を形成することである。一方コロイドは大別すれば熱力学的に安定な系と不安定な系に分けられる。界面活性剤分子が自己組織化してつくるミセルコロイドやマイクロエマルションは熱力学的に安定であり、エマルションやエアロゾル等の分散コロイドは熱力学的に不安定である。一般に如何なる過程においてもエネルギー変化を伴うから、コロイドの生成と崩壊に関する熱量測定はコロイド科学においても基礎となる。このような観点に立つなら、微粒子や組織体の形成過程にともなうエネルギー測定と、熱力学的に不安定なコロイドの熱的緩和過程へのアプローチが熱量測定として考えられる。しかし現状において直接測定の報告は極めて少ないのは残念なことである。唯一、水溶液中でのミセル形成に関する希釈・混合エンタルピーや熱容量に関しては、Brigham Young大学(アメリカ)のE. M. WoolleyやSherbrooke大学(カナダ)のJ. E. Desnoyers, 最近では荒殿らのグループによる豊富な報告と精密な解析がある。他方、油中で形成される逆ミセルへの応用も若干であるが報告されており、熱容量測定から明らかになった以下のような比較的新しい事例がある。逆ミセル溶液は、通常のO/W型ミセル溶液における溶媒(水)と被可溶化物(油)との関係を入れ替えた系であるとの先入観も手伝って、油中でも界面活性剤のみで、あるいは極微量の水の存在によって逆ミセルが形成されると考えられていた。実際には水溶液中でのCMCと同様に水の添加量と界面活性剤濃度についてそれぞれの臨界濃度があることが明瞭に示された。これらの研究を推進したのはSherbrooke大学において1970年頃に開発され、商品化されたPicker Instrumentsと呼ばれているフロー法測定装置である。とりわけ溶液の熱容量が極めて精密に測定できるようになり、熱容量測定が分子間相互作用をリア

ルに把握するすぐれた方法であることが認められた。

熱量測定は熱力学的に不安定な分散系の緩和過程に対する有効な測定手段としても期待される。また、コロイドは粒子界面がマクロな性質を支配するので、界面効果をエネルギーの観点から直接解析することも興味深い。電気泳動のような電場を与えた環境下での動的な現象に対する熱測定なども考えられる。圧力を環境パラメータとして加えるなら研究対象は無限に拡張するだろう。熱現象はあらゆる過程で生じるので、特定の過程に伴うエンタルピーを厳密に分離することは困難であるし、測定値に致命的な誤差を含んでいることも多い。十分精製した物質を用いる事や、組成や温度などのパラメータを綿密に制御して信頼度の高い測定を確立し維持することが最も重要である。また試料物質を系統的に設定して総合的なデータを集積することが望まれる。

安定な温度制御、高性能の感熱体の開発、試料量の少量化、コンピュータの導入など、この30年における技術面での革新は目覚ましい。その反面、市販装置では限られた対象にしか対応できないし、大変高価になった。熱量測定として未開の分野に踏み込むには、やはり手間暇かけた手作りも必要なのかも知れない。

近年粒子や表面の構造を分子レベルで視覚的に捉える技術が飛躍的に発展している。その一方で、コロイドの分野において熱量測定は“忘れられている世界”ではないだろうか。何故その過程が選択されるのかとの疑問には、結局のところ熱力学的な説明が必要となる。熱量測定は熱力学に留まらずコロイド科学の体系を築く為に不可欠であり、また広く開かれた未知の世界でもある。

(大阪市立大学理学研究科 田中礼二)

3. 界 面

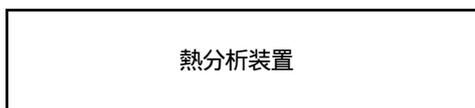
1974年日本熱測定学会の発足とともに機関誌である「熱測定」が発刊され、本年、学会設立30周年ならびに熱測定誌第30巻の記念すべき節目を迎えることになった。この間の学問や科学技術の発展には目覚ましいものがあり、とくにコンピューターの導入による各種の測定やデータ解析の自動化・精密化には30年前には予想もなかったような大きな進歩がみられた。ここで、この30年間、「熱測定」と「表面・界面研究」との関わりを振り返ってみることにする。毎秋開催される熱測定討論会にセッション・キーワードが設けられたのは第34回(1998年)からで、つい最近のことであるが、その中に「表面・薄膜・界面・コロイド」のセッションがある。この分野は学術のみならず、応用・実用的な面でも極めて広い領域をカバーしており、国際的にも、また国内でも大きな学会組織(例えば化学の分野では、日本化学会コロイドおよび界面化学部会)を有す

るほどである。このキーワードで表されるような界面現象に関する研究を熱測定との関連でみると、熱測定討論会における発表や熱測定誌における記事は極めて少なく、ここではマイナーな存在である。このセッションで講演申込みをしても他のセッションに回されることが多い。因みに熱測定誌(1~30巻)で、上記キーワードで表されるような記事を拾ってみると、総説、解説、論文、講座等を含めて20篇ほどである。「熱測定」と「表面・界面研究」の接点は残念ながら小さいと言わざるをえない。表面・界面は物質構造の途切れた場所であり、エネルギーリッチな場所でもあることから、様々な界面現象を引き起こす。しかし、界面現象を熱的に捉えることは、その微小さ、系の複雑さのために容易なことではないことを思えば、この種の熱測定研究が少ないのも宜なるかなである。

表面があれば必ず起こるといってよい界面現象の最も基本的なものに吸着があり、これを熱的に捉えたものが吸着熱である。先の20篇のうち10篇ほどが吸着熱に関係したものである。固体表面における吸着現象は触媒作用とも密接に関係しており、触媒科学の分野では固体表面のキャラクタリゼーション、特に活性点のエネルギー状態を実験的に評価する手段として吸着熱測定が有用視されている[2004年7月、フランスのリヨンで、"Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis"の国際シンポジウムが触媒に関する国際会議(7月、パリ)に先行して開催される予定である]。吸着熱測定は、熱量と吸着量の両方を精度よく測定する必要があり、そのための装置の開発・製作に研究者は精力を注いできた。しかし、近年、高価ではあるが高精度の熱量計が市販されるようになり、使用法さえ習得すれば、吸着熱測定も従前とは比較にならないほど容易になった。触媒研究における熱測定の重要性[例えば、P.C.Gravelle, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **16**, 97-110 (1977)にReviewがある]が再認識されたようである。使用されている熱量計は専らヒートフロー型(Tian-Calvet type)の微量熱量計が用いられており、国際誌を見ても吸着熱を取り扱った論文の7~8割くらいはこの熱量計を用いている。

このように、吸着熱測定は固体表面のキャラクタリゼーションにおいて有力な手段であり、それだけでも表面のエネルギー状態に関する重要な情報を与えてくれるが、吸着サイトや吸着種の電子状態などに関するミクロな情報を得るにはその他の手法、例えば分光学的な測定も併用する必要がある。近年の表面分析機器・表面分析法の目覚ましい発展と相俟って物質科学もナノサイエンス、ナノテクノロジーの領域にはいつてきた。このような領域では、表面・界面の特性がますます強く効いてくる。「熱測定」と「表面・界面研究」との結びつきは、今後、「触媒研究」との関

係を深めていくことであろう。吸着 - 反応 - 脱離の過程からなる触媒反応における *in situ* で熱測定は重要な課題である。
(岡山大学理学部 長尾真彦)



1. はじめに

熱に関する測定法、あるいは新規装置に関して調べると、ほとんど星の数ほどの報告があることに気づく。中には一世を風靡し、いまでも利用されているものがあれば、うたかたのように消えていったのもあろう。本稿ではとても全体を論ずることができない。本学会は熱に関する総合的な学会であり、会誌「熱測定」や、熱測定討論会を通じてたくさんの新規測定法が発表されてきており、また解説記事も充実していることでもあるので、これらに限定して10年程度の過去を振り返りながら、近未来に想いを巡らせてみたい。

ちょうど学会の発展時期は、DSC、DTA、TGA、DTAなどの熱分析装置の発展普及の時期と軌を一にする。カロリーメトリーを中心とした基礎物性を正確に得る計測技術の発展は別格として、一般的に用いられる熱分析法の広まりが学会の隆盛に寄与した一要因であった。市販の熱分析装置のほとんどは古くから知られた原理に基づいており、その発達の実はICを中心とした電子化の恩恵に浴したものである。とくに熱分析の要である温度制御を担うPID回路の小型化と高性能アンプの普及に鍵がある。

この20年の発展のもう一つのキーテクノロジーはコンピュータの発展である。これは1980年代から一貫して進歩を持続している。CPUのパフォーマンスがあがることで、不可能と思っていた演算処理が瞬時に行われている。活性化エネルギーの算出法も小澤プロットもクリック一つである。

1990年ごろの熱測定講習会はこれらの測定法の応用技術を求めて130名もの参加があった。いまやDSC、ロボット化技術を導入してラインの品質管理に使われ、また大学等の各研究室に1台といった普及ぶりである。

さて、冷静に見て熱学側の進歩は何だったのか。

2. 交流法の発展

一つの新たな大きな流れが、交流的な刺激-応答を利用した分析法の発展と思う。熱は、フーリエの法則と熱力学第二法則の要請によって、高い方から低い方へ不可逆的に移動するという先入観がこびりついているようだ。このた

めが温度波あるいは熱の波をなかなかイメージしにくい面がある。考え方自体はかなり古くからあり、おもに熱伝導測定法として、オングストローム法とか3 ω 法と呼ばれる手法として知られていた。現在でも盛んに応用が考えられ、熱物性計測の重要なテクノロジーでもある。また、熱量測定分野ではacカロリーメトリーとして注目されるなど大きなインパクトを与えている。

1990年代に入って、温度変調DSCが市販されて一挙に注目された感がある。従来のDSCに微小な交流温度変化を乗せるという、装置的な簡便さから急速に普及した。本会でも、討論会はもとより、ワークショップでも何度か特集が組まれ、可能性を論じられて学会員以外にも最も注目をされた熱分析手法である。熱現象を可逆と非可逆に分離して高分子のガラス転移、融解、結晶化を新しい観点から研究することが提案された。

このほかにも、光音響効果法、光加熱による光交流法、試料表面に直接スパッタで取り付けたいーターをジュール発熱させる交流電加熱法など、交流温度波も用いた方法は、熱拡散率・熱伝導率測定を主目的にした装置も含め、いくつかの研究グループから発表され、一部市販に至っている。これらの交流法も、やはり電気回路の発展がなければ現在の興隆はない。特にロックイン増幅法は、熱に限らず交流法の必須の技術として広く普及し、特定の周波数でさらに指定した位相でのシグナル強度を求めることができることから、SN比の向上に顕著な効果がある。また交流法はフーリエ変換などデータ処理の困難さが長い間の懸案であったが、これもパーソナルコンピュータの発展で容易になったことは言うまでもない。高感度化には非常に有効であり、さらに発展するものと考えられる。

交流法の大きな特徴は、温度波の周波数を変えられる点にある。比熱や熱拡散率・熱伝導率の周波数依存性の概念そのものはまだ確立していないが、熱伝導や熱伝達による見かけの周波数依存性の他に、物質内部の分子運動に由来する依存性も確認されており、熱容量分光法などと呼ばれる。このあたりに新しい概念や装置開発の素地が感じられる。また、一般的な熱分析では一定の走査速度で測定されるが、昇温速度と交流法での周波数との相互変換も視野に入れる必要がある。

熱伝導現象は、電気伝導や力学エネルギーの伝搬と大きく違って、遅いということである。また変化の及ぶ範囲も極端に短い。太陽熱で周期的に加熱される地表を考えると、数センチ中に入ると温度変化が感じられなくなる。一般的に、物質の熱拡散率と変調周波数で定まる熱拡散長さが、温度変化が影響する距離の目安である。熱絶縁体である高分子フィルム50 μm 程度のもので、数Hzから数十Hzの場合、熱拡散長さと厚さが一致する。すなわち試料

の表裏で1波長分の温度変化を与えることができる。このように交流熱を利用した測定法の場合、周波数と試料厚さの関係性を常に把握しておく必要がある。加えて接触界面が加わると、さらに熱拡散挙動は複雑になる。表面構造が物理的にも化学的にも明確にできないことも考察を難しくしている。この熱伝達は、現在のDSCのようなアルミ容器へ試料を入れる形式でも問題があり、本会の発表でも試料の量的な限界、容器の平滑度や研磨傷を考察した発表も多いようである。また吸発熱が実際の相転移より遅れて観測される原因でもある。利便性を追求すると、接触など毎回違ったものにならざるを得ないといった限界も現行システムは内包している。

3. 精密測定と迅速測定

さて、これからの熱分析に求められるものは何か。まず、新素材を中心とした物質の精密なデータは真っ先に指折られるだろう。超伝導など高機能性材料の熱的性質は不可欠である。特に温度制御システムなど周辺機器の発展とともに、測定温度範囲も容易に設定される。液体ヘリウム温度が、コンプレッサーのスイッチオンだけで得られる時代である。このような正しいデータを求めることの延長線上には標準物質があり、工学的には標準化がある。しっかりとしたデータベースが測定発展にどうしても必要である。

もう一つ重要な観点に迅速な測定を挙げたい。正確な測定には過渡現象を排して平衡系にする必要があるが、この態度と正反対な問題であるにもかかわらず、実用上は高速昇温・冷却など過酷な状況で成形され、また使用される。宇宙船やロケットの材料がよい例で、極低温と超高温での物性ニーズが共存する局面がたくさんある。また、超薄膜、超微粒子など生体機能などを考えると、微細な部分の物性測定また分布を知ることが重要性を増してきている。特に些細なミスも許されない材料での安全性を確認する意味でも熱分析は深く関与している。現在市販されている熱分析装置では、まだまだ極限状態での測定まで十分に使えていないし、データベースの欠如も指摘されている。ナノレベルでの熱測定は、緒に就いたばかりである。

熱物性分布を知る一つの解決策として、非接触の赤外センサーとくに最近発展が著しいCCDカメラを用いる分析法に注目したい。赤外カメラは、サーモグラフィーとして体温測定などに使われて来ているが、分析法としての応用はあまりない。感度が低い、高価、絶対温度測定が難しいなどの欠点のせいであろう。反面センサーへの熱逃げの影響が少ないこと、2次元のデータが得られること、高速であることなど、利点を生かせば熱分析のセンシング法として有望である。一種の熱分析の可視化である。現在波長域で3～5 μmのインジウムアンチモン半導体を使う赤外

センサーが応答速度、感度共に優れているが、非冷却型を含め様々な素子の開発が急ピッチで進んでおり、2次元熱分析が普及するのもしやうい話ではない。

可視化といえ、原子間力顕微鏡のプロープに測温機能を持たせた方法も忘れることはできない。この方法の場合、プロープ先端の冷え方を読んで、接触させた材料の熱伝導性の違いを可視化するという画期的なものであり、センサー、データ処理によってますます高性能なものになるだろう。

温度変調法にも大いに可能性があるが、まだ解決を要する問題もある。その大きな一つは、ヒーターと試料、センサーと試料の間で生じる熱抵抗である。

温度変調DSCはセンサーと試料が離れており1 kHz程度の低周波であるが、直接試料にヒーターやセンサーを金属薄膜として取り付けるタイプでは、100 kHz以上の変調が可能であり、非常に広い範囲での周波数依存性が観測できる。高い周波数は、一定昇温速度型熱分析での超高速走査に相当するわけで、学問的な立場のみならず、工学的な実用面からも注目されてしかるべきかと思う。レーザーなどでの瞬間的な加熱や、急冷する成形などで、より正確な構造発現を予測させるデータを与えるのではないかと。加えて、カロリーメトリーでは常識である対流や輻射への配慮や厳密な扱いも問題になるだろう。これらの難点と思われることがらを単に押さえ込むのではなく、コンピュータ技術によって複雑な系を解析できれば、使いやすさと高性能を両立させた装置へ発展していけるものと考えられる。

4. まとめにかえて

解説を仕上げようと想いながらも、熱測定誌をめくりながらの、いわば印象を述べる格好になってしまった。熱測定は基礎中の基礎として材料開発では地味な存在として扱われてきたが、昨今の状況は、再び熱の重要性が見直され、新しい「熱時代」の到来を予感させるものがある。言い換えると、研究者や開発者側の力量が問われる時代に入ったのである。

新規の測定法は必要に応じて提案されていくだろうし、現行機も使いやすさを求めて、DSCとX線回折の複合機など、同時測定機としてどんどん発展している。だが、熱分析に求められる材料を見てみると、生きた細胞の一つ一つであり、ナノレベルの材料であり、過酷な環境・状況であり、また実装した状態のままでも、これまでとは違った手強いものになって来ている。熱分析装置を研究室にでんと構えて待っていることから、出向いていくことへ方向転換することも考えるべき時が来たのではないかと。もはや、物質の性質を調べる熱分析、物質中の熱の移動を測定する熱物性と、住み分けている時代ではなくなった。より細かなそして高度なデータを要求されるようになって、両者が再

び同一の視線から論じられることになると思う。装置開発、方法論の確立、データベースの構築、標準化の提案と、熱測定は「依然として、これからである」との認識が深まった。(東京工業大学 大学院理工学研究科 橋本寿正)

カロリメトリー

1. はじめに

「近年の物性科学・材料科学の急激な進歩はカロリメータの一層の小型化、高精度化を要求している。たとえば、有機超伝導体や高温超伝導体では10 gの単結晶さえ得ることが困難な場合もある。さらに、気相における分子クラスターの熱容量測定や、クラスターにおけるボーズ・アインシュタイン凝縮の熱力学的検証などはさらに超微量の熱量測定が必要である。従来の熱容量測定技術をマイクロカロリメトリーと呼ぶならば、現在の学問的・実用的要求はナノカロリメトリーの開発の要求といえる。他方、パーソナルコンピュータの能力の飛躍的向上や微細加工技術の発展は、これまででなしえなかった形でのナノカロリメータの開発と応用の可能性を広げている」これは但徠道夫会長(当時)を代表者に実施された2002年度科学研究費一般(c)企画調査の予算申請書の一部である。熱容量カロリメトリーを取り上げて論じているが、小型化・高精度化への要求と技術発展の事情は化学熱力学のどの分野でも基本的に同じであろう。以下では、現状に比して飛躍的に小型化が進んだカロリメトリーをナノカロリメトリーと呼ぶことにし、その開発の可能性を概観したい。

2. 基本的問題点

既存のカロリメトリーがベースになるとはいえ、単純にスケールダウンすることによっては、ナノカロリメトリーに到達することができない。たとえば長さのスケール因子を a とすると(Table 1)、熱容量は a^3 に比例するのに対し、伝導による熱抵抗は a^{-1} 、輻射による熱抵抗は a^{-2} に比例する。したがって、試料内部の熱的不均一の解消に必要な緩和時間は a^2 、試料と外界との熱交換による緩和時間は a^2 あるいは a に比例する。既存の熱容量測定技法は、こうした微妙なバランスに立脚して実用化されているのである。

カロリメータは既知量のエネルギーによる温度変化を定量するので、試料の温度を測定する必要がある。電気的信号として計測するのが容易と考えられるが、この場合はリード線が必要になる。通常の電荷担体を用いるとヴィーデマン-フランツ則によって電気の良い導体は熱伝導も良く、

温度制御に困難を来しかねない。電荷は運ぶが熱を運ばない超伝導体のクーバー対や電荷密度波を電荷担体として利用することが一つの解決策である。一方、非接触の光学的計測も解決策となり得るが、室温程度以下の温度では、分解能や信頼度の点で接触測定にはおよばないのが現状である。

まったく別種の問題として、選択則を持たないという熱力学の特徴に起因する高精度測定の要求がある。すなわち、有効数字が一桁でも測定すること自体に科学的意味がある特殊な場合を除くと、物質科学においてナノカロリメトリーが真に威力を発揮するには、既存の測定技法と同等以上の高精度測定が必要になる。試料のみに関係した熱量や、その中の注目した熱容量寄与だけを選択的かつ高精度で測定する技法の開発が望ましいことはいうまでもない。

3. 微細加工技術とコンピュータの利用

微細加工技術の利用によって、以前にはできないような加工が可能になりつつある。これは、旋盤とはんだ付けでカロリメータを作っていたのとはまったく異なるカロリメータを作る可能性を拓いた。実際、薄膜カロリメータが報告されている。¹⁾そこでは、固体物理学の成果にたつて基板の電子状態を制御してカロリメータが製作されている。ただし、これには、昔ながらの「道具」に比べてはるかに高額の装置が必要であり、研究者個人が実験室でカロリメータを手作りするというわけにはいかない。専門家集団による開発が必要である。

計算機の飛躍的発展は、実験の自動化を容易にした。しかしそれだけではなく、これまでと違う形で熱量計を設計する可能性がでてきている。すなわち、「解析的に解が求まる熱系」から「熱伝導方程式が書け、(数値的に)解きやすい熱系」へと設計指針をシフトできる可能性がある。後者の方向を感じさせる例を市販のカロリメータ2例に見ることができる。一つはQuantumDesign社の緩和法熱容量測定装置である。そこでは、試料・アデンダと熱浴の間に単一の熱抵抗を想定する伝統的な緩和法の熱伝導方程式ではなく、温度計・ヒータなどのアデンダと試料の間にも有限の熱抵抗を想定する方程式2を用い、コンピュータによる緩和曲線の解析(最小二乗フィット)によって熱容量を求めている。もう一つは、TA Instruments社のTzero DSCである。ここでは通常より多い箇所の温度データを用いて、熱伝導方程式から試料温度の時間依存性を計算によって求め、以前よりはるかに高い分解能を達成している。³⁾ただし、ここで挙げた例はいずれも、現実の熱系を大幅に簡略化した近似的な方程式を用いており、その近似の妥当性を測定結果からは容易に判定できないという欠点も持っている。実験結果の取り扱いには注意を要する。しかし、

熱 測 定

Table 1 Scaling of physical quantities relevant to calorimetry (scale factor in length: a).

heat capacity	C	a^3
thermal resistance by conduction	R_{cond}	a^{-1}
thermal resistance by radiation	R_{rad}	a^{-2}
thermal relaxation time by conduction	t_{cond}	a^2
thermal relaxation time by radiation	t_{rad}	a
internal thermal relaxation time required for uniformity	t_{in}	a^2
Intrinsic internal (uniform) relaxation time	t_{in}	a^0 (independent)
electrical resistance	R	a^{-1}
thermoelectric effects	S	a^0 (independent)

コンピュータ利用の新しい可能性を示していることは間違いないと思われる。

4. おわりに

以上はナノカロリメトリーを汎用性の高い実験手法として開発することを前提に、ナノカロリメトリーへの課題を概観した。汎用性を度外視すれば、全く別の可能性があり、実際、次のような例が知られている。たとえば、真空中を飛行するナトリウム原子クラスターの熱容量が報告されているが、⁴⁾この方法はナトリウム原子クラスター固有の特徴を利用するため、他の種類の原子クラスターにさえ適用出来ない。一方、磁性原子クラスターで磁気モーメントを温度計として利用するある程度の汎用性を持つ方法も考案されている。⁵⁾科学の発展過程における究極的な実験には

測定対象に即した（汎用性の無い）こうした測定方法が、必然的に必要になるといえる。

文 献

- 1) D. W. Denlinger, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 946 (1994).
- 2) J. S. Hwang, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94 (1997).
- 3) R. L. Danley and P. A. Caulfield, Proc. 29th Conf. NATAS, 667 (2001).
- 4) M. Schmidt, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 99 (1997).
- 5) D. Gerion, *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 7491 (2000).

（大阪大学大学院理学研究科 齋藤一弥）