

特別寄稿

熱測定40年の回顧と展望

菅 宏

(受取日: 2004年10月29日, 受理日: 2004年11月4日)

A View of Thermal Measurements in JSCTA

Hiroshi Suga

(Received October 29, 2004; Accepted November 4, 2004)

Developments of microcalorimeters for combustion, heat capacity, and solution calorimetry that have been done in our Society over the past four decades are surveyed. Unique experimental results obtained for several equilibrium and nonequilibrium systems are reviewed in some details. Molecular systems are the main of these topics, hoping that the description reflects the development of other fields in our Society, including metals, inorganic and organic substances, synthetic polymers, and biological materials. Some remarks for further works based on personal experiences are given in this article.

1. はじめに

1965年に第一回熱測定討論会が開かれる以前, 熱測定の研究発表は例えば化学会年会の物理化学部門, その他で細々と行われ, 専門家同志の交流は殆ど無く, ほぼ孤立した状況下で研究が進められていたのが実情であった。当該分野の専門家が一堂に会した本討論会の開催によって国内の研究動向が明らかとなり, 互いの切磋琢磨によって研究が一段と進展した効果は極めて大きい。更に海外の著名研究者を招いての講演を通じて世界の先端状況が明らかとなり, 大きな刺激を受けるようになった。諸先達の卓見によって我が国での熱測定研究の基盤が次第に固められ, 今日の隆盛を招いたことはご同慶の至りである。

世界的に眺めるとUS Calorimetry Conferenceが1946年, IUPAC化学熱力学国際会議が1959年, All-Union Conference on Calorimetryが1961年から開催されていた。1965年には, 日本とほぼ同時期に英国でもExperimental Thermodynamicsが, またICTA国際会議(1996年よりICTAC)が開催された。1970年にはフランスでもAFCAT

の略称で討論会, 次いでイタリア(AICAT), さらにNORDIC, ESTAC, その他の国内, 国際会議が次々開催されるようになった(Table 1)。我が国では1967年に“熱・温度測定と熱分析”を出版して招待論文を載録し, 1974年には熱測定誌を刊行して一般論文や解説論文を掲載するなど, 他の国には見られない特長がある。

この表でモスクワ百年と省略したものは, Luiginin氏がモスクワ大学に熱化学研究室を開設して百年目を記念した国際会議である。従って現在では113年の歴史を誇っている。ポーランドではSwietlowski氏の研究活動は科学アカデミー物理化学研究所で引き継がれ, 80年を越す歴史がある。我が国では仁田研究室が1934年に低温熱測定を開始して以来, 今年は70年目を迎えることになる。ノウハウの蓄積と伝統の重みは強力であり, 古い皮袋に新しいワインの智慧と挑戦的精神とで新分野の開拓を期待したい。熱測定学会の過去40年間の研究内容は学会誌¹⁾に11名の専門家によって極めて詳細に纏められている。屋上屋を重ねる愚を避け, 筆者が身の回りで感じた特徴的な研究内容をやや詳細に紹介し, それが学会全体の活動度を映し出す鏡として

Table 1 Organization in Community of Calorimetry and Thermal Analysis.

Year	IUPAC	ICTAC	USA	Russia	Japan	Journal
1920	Genaral Assembly					
1921	Committee					
1946			1 st Conf.			
1959	1 st Conf.					
1960				1 st Conf.		
1965		ICTA-1			1 st Conf.	
1967						
1968			NATAS			Netsu-Ondosokutei
1969	1 st ICCT					JCT
1970						TCA, JTA
1974						Netsu Sokutei
1977		ICTA-5 _{Kyoto}				
1991				Moscow 100 th		
1996	14 th _{Osaka}	ICTAC-11				
2002				1 st RCCT		
2004	18 th _{Beijing}	ICTAC-13			40 th _{Tokyo}	



Photo 1 Development of bomb microcalorimeter.

の役割を果たすものと期待したい。

2. ミクロカロリーメトリーの開発

精度と確度を落とすことなく、より少量の試料を用い、より小さな熱量変化を測定することは熱測定に課せられた永遠の使命である。これを推進するための研究会が1986～1988年に三回（総合研究B, 代表筆者）と2002年（基盤研究C, 代表笹道夫氏）に一回行なわれている。過去40年にわたって進められてきたミクロ化の最初の例は燃焼熱量計である。この分野では特に高い確度と精度が要求されるが、一回の測定に1 g 程度の高純度試料が必要であり、測定対象を限定する大きな壁であった。崎山稔氏ら²⁾によるセミミクロ化を経て、最終的に長野八久氏³⁾は約5 mg 試料

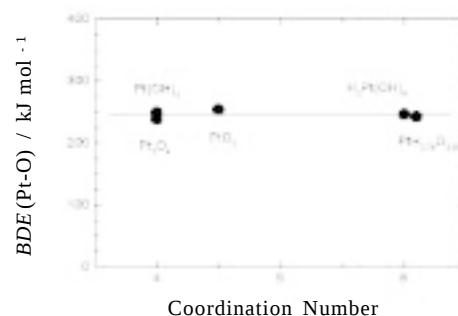


Fig.1 Bond dissociation energy *BDE* of Pt-O for various platinum compounds.

で従来と同じ標準偏差値をもつデータを算出するミクロ化に成功した（**Photo 1**）。従来はボンベの名前通りの分厚い金属容器を攪拌器内臓の内部恒温相に納めた全体が熱量計であるため、熱量計の熱容量が極めて大きかった。新しいミクロ熱量計は多層構造による均熱化が進められてアネロイド式が可能となり、世界のトップを走る画期的開発である。これ以上のミクロ化には、天秤その他の周辺機器の同時開発が必要である。

Fig.1はこの熱量計を用いて決定された白金酸 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、酸化白金水和物（アダムス触媒） $\text{PtH}_{2.76}\text{O}_{3.89}$ と PtO_2 の燃焼熱から決定されたPt-O平均結合解離エネルギー、および Pt_3O_4 、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ の文献値を示したものである。³⁾ これら五つの化合物の構造から得られる白金の配位数と原子価に関わり無く、その解離エネルギーが一定の値を示すことは白金酸化物が混合原子価や不定比化合物を作り易いことの熱化

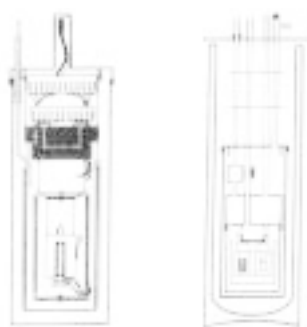


Fig.2 Development of low-temperature adiabatic microcalorimeter.

学的反映と考えられる。このPt-O結合のユニークな性質が、その触媒機能にとっても本質的に重要であることが示唆される。

熱量熱量計でも状況は似ている。第三法則の検証として理想気体状態の熱的エントロピーと分光学的エントロピーの直接比較という方法論から、 C_p °, 従って S °に対する確度は20 K以下で1%, 20 ~ 50 Kで0.5%, 50 ~ 300 Kで0.3%と厳しい。初期には高純度試料十数gを要した。熱流制御技術が進むにつれて段階的に試料量を減らす試みが絶えず続けられ、最終的に1 g以下での測定が可能となった。Fig.2は宮崎裕司氏⁴⁾によって開発された断熱型マイクロ熱量計である。温度測定は白金線、その他金属の抵抗測定によって0.1 mKの分解能で行われるが、必然的に僅かながらジュール熱の発生を伴うので、マイクロ化を進める上で大きな障壁となる。新しい熱量計ではツイン方式を採用している。抵抗温度計は試料容器から取り外して銅ブロックに移す。試料容器と銅ブロックとは細い熱電対と電気的負帰還システムによって、測定中常に同じ温度に保たれ、銅ブロックの温度を通常の抵抗測定によって行なうという方法である。この温度移送法によって、ジュール熱の効果は完全に消去された。本装置でも、周辺機器の精密化を待たねばならない極限状況にまでマイクロ化が進められている。

宮崎裕司氏⁵⁾はこの装置を用い、球状蛋白質として知られるリゾチーム正方晶結晶の低温熱容量測定を行なった。蛋白質結晶では水分子も重要な構成要素であり、従って含水量の異なる8種類の試料を作成し、ガラス転移点、自由水に基づく氷の融解エンタルピー、総含水量を定量的に測定した。コンフォメーション変化を含む蛋白質分子が低温で示すガラス転移の挙動については多くの示唆がなされていたが、定量的に示したのはこの実験が初めてであろう (Fig.3)。ガラス転移点は含水量24 mass %以上では約150 Kであるが、それ以下の含水量になると T_g は急激に上昇し、13.6%で165 K、7.4%で218 Kとなり、補外すると無水の

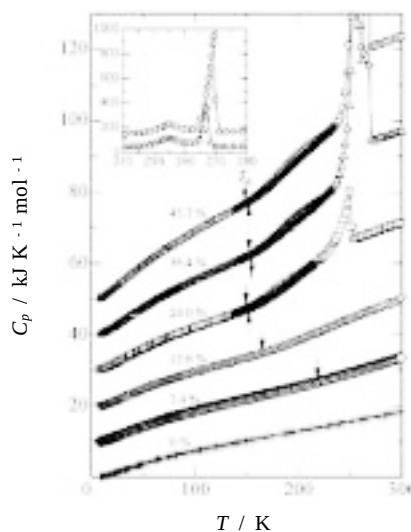


Fig.3 Heat capacities of tetragonal lysozyme crystals with various water contents.

蛋白質は室温ではガラス状態、従って生理的機能は全く期待できない状態となる。生理学的温度においても、水が無ければ生体高分子は単なる無機物に過ぎない。このような T_g の水分依存性は、水分子の可塑効果として畠山立子氏などが良く口にされていた言葉である。また、水も初期冷却によって結晶化しうる自由水と束縛水以外に、 T_g 近傍でアニールすることによって結晶化しうる中間的水の存在も明らかとなった。図の●印はアニール試料に対する測定結果である。

マイクロ熱測定と言えば、昔から頭に浮かぶのは吸着熱測定である。吸着は表面があれば必ず起こる現象で、触媒科学の分野では表面活性点のエネルギー・状態を実験的に評価するのに吸着熱測定は不可欠とされてきた。ここでは微少な熱量と吸着量の両方を正確に求めねばならず、森本・長尾研究室、金子研究室などで精力的な装置改良が進められてきた。窒素分子は吸着質の代表であるが、従来は液体窒素などの低温でのみ研究対象となっていた。長尾研究室⁶⁾では銅イオン交換ゼオライトを吸着媒に用いると、室温でも大きな吸着能を示すという特異な現象を見出した (Fig.4)。これは吸着媒を真空熱処理する過程で生じたCu・イオン種に起因することが、多くの手段で確認されている。平衡圧ゼロ近辺で微分吸着熱が極めて大きいことから化学吸着と推定されるが、赤外不活性な N_2 伸縮振動が吸着状態で実際に観測されることから裏付けされる。窒素の固定化材料、あるいは窒素化合物の分解触媒としての応用にも繋がる重要な発見である。

稲葉章氏⁷⁾が行なっている単分子膜の相挙動の研究も、

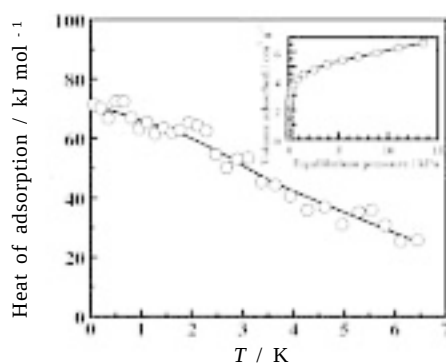


Fig.4 Adsorption isotherm and heat of adsorption of N_2 gas on Cu^+ ion-exchanged zeolite.

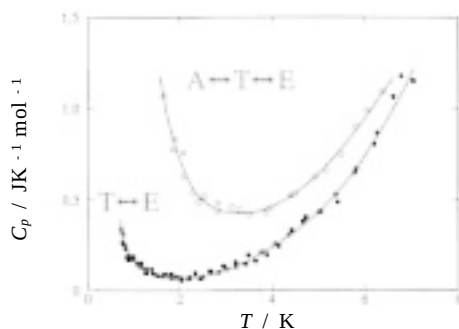


Fig.5 Heat capacities of CH_4 monolayer on graphite without (●) and with (○) 0.66 mole of O_2 as a catalyst.

困難な研究である。試料容器と吸着媒としてのグラファイトの熱容量が全体の99%に達するので、1%のデータを抽出して吸着質の熱的性質を議論するには超精密測定が要求され、極限的マイクロ熱測定と言えよう。固体表面には、むき出しの構成原子による周期的ポテンシャルのため、物理吸着した単分子膜は変調を受け、物性や構造も特異になるからである。グラファイト表面に吸着した整合相のメタン分子の熱容量測定結果をFig.5に示した。メタン分子には核スピンと回転準位との結合からA, E, Tの三つの分子種が存在するが、3回対称性の場においてさらに微細な準位に分かれる。低温側でE-T準位間の熱励起に基づく C_p の立ち上がりが観測されるが、これはメタン純結晶では見られなかった現象である。ドーピングした酸素の磁性はスピン転換速度を促進し、A-E-T間のすべての励起が可能となる。この異常熱容量を解析すると、各量子準位のエネルギーが正確に決定できる。その他、単分子膜が示す相転移や融解現象など、結晶相との違いが際立って観測されている。

溶液熱量計の分野でも等温置換型熱量計やフロー型熱量

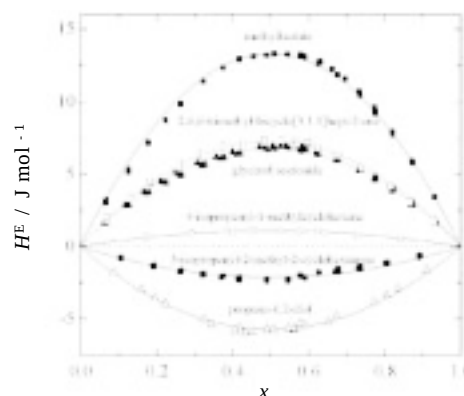


Fig.6 Excess enthalpies of mixing for $[1-x](R)$ and $x(S)$ enantiomers.

計の開発など、世界に誇るマイクロ化と精密化が進められ、藤代・村上研究室、高木研究室を中心として膨大なデータが発表されてきた。村上研究室では混合熱だけでなく、密度や音速の測定も行なって断熱圧縮率 κ_s を求め、溶液内での揺らぎの問題をも取り扱った。分子間相互作用に及ぼす分子の対称性や極性の効果を論じた最近の総説⁸⁾は、その集大成の一つであろう。溶液分野で特に印象に残るのは、光学活性体エナンチオマー間の混合熱に関するバイオニオ的研究である。ヘテロキラル分子間とホモキラル分子間の相互作用の差が非常に小さいため、定量的研究は困難を極めた。1968年、高木定夫氏⁹⁾らは酒石酸その他の水溶液系について、初めてエンタルピー差を決定することに成功し、第2回討論会で発表した。これに刺激されて、その後も海外を含めてキラル系の熱測定が続けられたが、特に試料の光学純度やデータの精度の点から、理論的考察の対象となりうる系統的研究には至っていない。木村隆良氏¹⁰⁾は装置のマイクロ化、純度の向上を試み、見事な実験結果を得ている(Fig.6)。一昔前なら無熱過程と考えて良い系もある。木村氏は光学活性分子の結合モーメント間の相互作用を評価することを試みた。そのため、分子の性質を計算するのに良く使われるAMIソフトを使って分子構造の最適化を行った上、分子内結合モーメントによる相互作用パラメータを計算し、この値を等モル混合比での過剰混合エンタルピー H^E と比較したところ、見事な直線関係を得ている。現在も系統的实验と更なる検討が続けられている。

水・アルコールは良く混ざり合う系と単純に考えていた筆者にとって、古賀精方氏の最近の総説¹¹⁾は衝撃的とも言えるものであった。これは長年にわたる同氏の研究成果¹²⁾の集大成とでも言うべき内容で、新しい方法論に基づいた実験データの解釈である。ギブズエネルギーの3次微分量を考え、それらの量を水・アルコール系について特に希薄

水溶液領域でモル分率に対してプロットすると、少なくとも二つの組成で顕著な変化を示すことが多くの系について系統的に見出された。通常、熱力学データは2次微量で議論することが多いが、二成分系では更にモル分率に関する微分を考えたところが新鮮であり、またそれに耐えうる精度をもつ実験データが測定可能となってきた背景もある。その変化はあまりにも急激であり、中距離、乃至は短距離秩序の不連続変化を伴う高次相転移の一種と考えても差し支えないほどである。アルコールがアルキル基の疎水部分と水酸基の親水部分とから成ることを考慮すると、溶質・溶媒間の疎水性相互作用と親水性相互作用、さらには溶媒と溶質それぞれのクラスター形成能力などが考察の対象となろう。最近の中性子回折、その他のミクロな研究手段によっても分子レベルでの混ざり方の不均一性が確認されており、古賀氏の先駆的研究は高く評価されよう。

溶解度が極めて小さい固体の溶解熱測定なども、必然的にミクロ熱測定を要求される結果となる。このような際には装置の安定度を向上させることが重要で、いたずらに感度を上げてノイズレベルが増えるだけである。長野八久氏¹³⁾はLKB社マイクロカロリーメーターを用いて、電気シグナルが極めて小さな生体試料の熱測定を行った。同氏は装置全体をポリエチレンバッグで覆い、絶えず乾燥窒素ガスを流し続けること、また電気シグナルを積分することなどでノイズレベルを5 nWまで減少させ、好結果が得られたとのことである。空気中の僅かな湿気が装置内に吸着、または脱着することがノイズの原因として考えられるが、湿気の高い我が国では、水分による試料の汚染と共に考慮すべき重要な点である。

3. 非平衡凍結系の熱的研究

平衡系の熱力学的取り扱いには欧米科学者の努力によって殆ど確立されてきた。例えば結晶の熱容量に対するEinsteinやDebyeの式、振動スペクトルに対する格子力学的計算法、一次相転移に対するClausius-Clapeyron式、二次相転移に対するEhrenfest式、臨界的相転移に対する統計熱力学的取り扱い、などである。最近行なわれた松尾隆祐氏ら¹⁴⁾による重水素誘起相転移の研究は、結晶相転移に新しい分野を拓いた見事な成果である。ある種の重水素結合物質で重水素化試料のみが相転移を示し、水素化試料ではSchottky型熱容量が観測されるだけである。双極小型ポテンシャルの影響下で陽子(重陽子)は二つの安定位置をとる。水素化合物では最低振動準位はトンネル分裂を起こして量子力学的に基底準位に落ち込むのに対し、質量が2倍の重水素化合物ではトンネル分裂による安定化が小さく、従って重陽子の局在化に基づく双極子間相互作用からの安定化、すなわち古典的相転移を示すと考えられる。実際、水素化合物で

はトンネル分裂準位間の吸収が遠赤外領域で見事に観測されている。また、徂徠道夫氏は磁性イオンが低スピンと高スピン状態間を変化するスピントロニクス現象、局在電子が非局在化する混合原子価現象、サーモクロミズムなど、電子が直接に関与する多くの現象を精力的に研究して新分野開拓にふさわしい成果を得た。総論論文¹⁵⁾は2002年度版大論文集のベストテンに選ばれている。

平衡系の現象に対して、ガラスのような非平衡凍結系に対する研究は著についたばかりと言っても過言ではない。非晶固体の代表であるガラスは伝統的に液体急冷によって作られてきたが、それ以外にも非晶固体を作成する多くの方法がある。Mackenzie氏ら¹⁶⁾はこれら作成法を紹介したあと、このような“エギゾテック”非晶固体がガラスと呼べるか否か、という疑問を提唱した。明瞭な定義なしにガラス、無定形固体、非晶固体、アモルファスなどの言葉が飛び交っていた当時、この疑問は研究室で重要に受け止められた。液体ガラスの熱力学的特長であるガラス転移と残余エントロピーの研究が始まり、以後の研究室での中心テーマの一つに成長する駆動力となった。

化学的沈殿反応によって生じるAs₂S₃、4水和物の脱水によって生じた無定形Mg(CH₃COO)₂固体、昇華によって生じる無定形固体Sb₂S₃、低温蒸着で作られた非晶性氷、結晶の粉砕による非晶固体、いずれもガラス転移現象を示すことが明らかとなった。¹⁷⁾ すなわち、物理的、化学的な非平衡操作によって得られた非晶固体は、いずれもT_g以下の温度で非平衡凍結状態となることが明らかとなった。ただし、非平衡のガラス状態がもつ過剰エンタルピーは試料作成法によって著しく異なることも、以後の定量的研究で明らかとなった。

断熱型熱量計内での試料温度は時間に関わりなく一定(熱平衡条件)である。しかしT_g近傍では凍結した配置エンタルピーH_cが平衡値に向かって緩和し、それに従って試料温度は自発的な時間変化を示す。配置エンタルピーの緩和速度はKohlrausch-Williams-Watts(KWW)の式¹⁸⁾で良く記述される。

$$\Delta H_c(t) = \Delta H_c(0) \exp(-t/\tau)^\beta \quad (1)$$

τ は平均緩和時間、 β は非指数関数パラメータである。系のエンタルピーを緩和時間が極度に短い振動エンタルピーH_{vib}と温度に強く依存する配置エンタルピーH_cとに分け、両者の和が断熱条件下で常に一定に保たれる(H_c + H_{vib} = 一定)ことを考慮すると、

$$T(t) = a + bt + c \exp(-t/\tau)^\beta \quad (2)$$

が導かれる。すなわち、自発的な温度変化を追跡して式(2)で解析すると、緩和を支配する動的パラメータが導かれる。

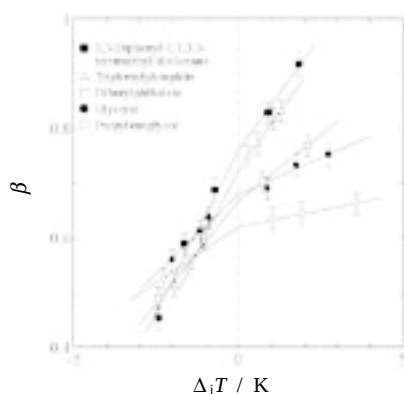


Fig.7 Dependence of nonexponentiality parameter β on ΔT_i .

断熱型熱量計に0.1 ks から1 Ms に至る超低周波分光計としての機能を与えることが出来る。この方法で T_g 近傍での緩和時間を温度の関数として決定することが出来た。¹⁹⁾ 或る温度 T_0 を決め、それより ΔT だけ高い温度で平衡状態にした試料を急に T_0 にジャンプさせた後の発熱的温度変化を観測する。次に、ほぼ同じ温度だけ低い温度で平衡状態にした試料を急に T_0 にジャンプさせた後の吸熱的温度変化を観測する。両者は明らかに異なった緩和挙動を示している。断熱型熱量計は温度安定性が高いので、僅かな温度変化でも正確に追跡しうる利点があるが、同時に僅かとはいえ温度変化を伴うので、真に一定温度下での緩和過程には対応しない。

小國研究室²⁰⁾では試料温度を常に一定に保ちながらエンタルピー緩和を測定しうる準断熱型熱量計を開発し、数種の液体について ΔT の量を変えながら測定を行ってFig.7に示すような結果を得た。すなわち、ガラス状態でのエンタルピー緩和が ΔT の符号だけでなく、その大きさにも依存した非線形現象であることを見事に証明している。 $\Delta T = 0$ での β は平衡液体に対する値で、これは緩和時間の分布の程度を示す重要な量である。理論と比較しうるものとしてこの研究成果は専門家の間でも国際的に高く評価されている。また、 T_g 以下の温度領域で起こる均一核生成主導の結晶化過程についても精力的研究を進めており、構造変化を起こし得る最少クラスターサイズとの関連²¹⁾など、興味深い考察を行なっている。

誘電率や磁化率などの感受性変数と同じく、熱容量も周波数依存性をもつ複素変数であることを明瞭に述べたのはBirgeとNagle両氏^{22a)}およびChristensen氏^{22b)}が最初であろう。周波数領域での熱容量測定に重要な役割を果たしてきたのは周期加熱法である。この測定手法はSullivanとSeidel²³⁾両氏によって確立され、わが国では八田一郎、生

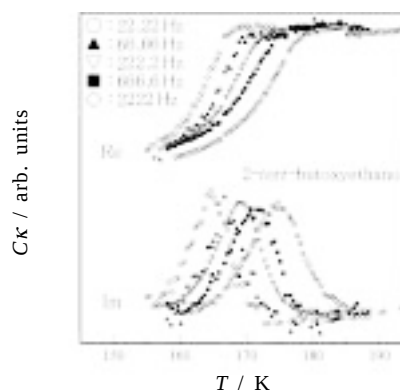


Fig.8 Real and imaginary parts of thermal effusivity $C\kappa$ of 2-tert-butoxyethanol.

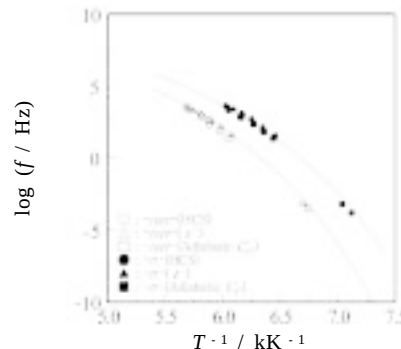


Fig.9 Temperature dependence of the relaxation frequency of 2-*n*- and 2-*tert*-butoxyethanol. ○, ●; 3ω method (hcs); ▲; dielectric measurement (ε); □, ■; adiabatic calorimetry (C_p).

嶋 明両氏²⁴⁾による先駆的な実験的研究がある。以後、交流加熱による様々な実験方法²⁵⁾が開発されてきた。一昨年、本誌で周期加熱法の特集号²⁶⁾が組まれた。猿山靖夫氏の展望、同氏とC. Schick氏との対談、橋本研究室の液体熱伝導率、など興味深い記事が多い。3ω法による熱容量、および誘電率の同時測定を行なった阿竹研究室の結果の一部²⁶⁾をFig.8に示した。 $C\kappa$ の実数部には緩やかな階段的变化が、虚数部にはピークが観測され、共に周波数に応じて温度変化する。圧縮率 κ は T_g で大きな変化は期待されないもので、これは熱容量 C の周波数依存性を反映するものと考えられ、ピーク温度と対応する周波数から緩和時間が求められる。誘電率にも全く同様な変化が観測され、誘電緩和時間が求められる。緩和周波数のアレニウスプロットを行なうと両者は同じ曲線に乗り(Fig.9)、二つの緩和機構に強い相関性があることを示している。周期加熱法は今後も大きな発

Table 2 Glass transition temperature T_g of various glassy crystals.

Metastable phase	T_g / K	Stable phase	T_g / K
thiophene	37	thiophene	42
2,3-dimethylbutane	76	buckminsterfullerene C_{60}	87
isocyanocyclohexanol	55	β -cyclodextrin $\cdot 11H_2O$	150
	130	ethylene oxide $\cdot 6.86H_2O$	85
	160	tetrahydrofuran $\cdot 17H_2O$	85
$CFCl_2$ - $CFCl_2$	60	acetone $\cdot 17H_2O$	90
	90	CO	18
	130	RbCN	30
ethanol	90	$CsNO_2$	42
cyclohexene	92	$TlNO_2$	60
	93	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	150
cycloheptane	100	$SnCl_2 \cdot 2D_2O$	155
	100	H_2O (hexagonal)	105
	93	H_2O (cubic)	140
cycloheptatriene	106	D_2O (hexagonal)	115
cycloheptanol	135	pinacol $\cdot 6H_2O$	155
cyclohexanol	150	H_3BO_3	290
$Cs_{0.7}Tl_{0.3}NO_2$	48	D_3BO_3	298
		lysozyme	ca 150
C_2Cl_6 in thiourea adduct	59	myoglobin	ca 170

T_g value of protein crystal depends strongly on the amount of hydrate water.

展が期待される技法であろう。ここで行なわれた同時測定は非平衡系の研究に必須であり、猿山研究室でもエンタルピーと体積緩和の同時測定を目指した研究が始められた由である。

多くの分子性結晶は直接的に等方性液体に移る。液体を急冷して分子配列や配向の乱れを凍結した状態が液体ガラスである。時には中間相を経由して二段階的に融ける結晶も存在する。中間相の一つである配向無秩序結晶相は分子重心の三次元周期性を保ちながら分子配向が著しく乱れ、多くは面心立方格子を形成する。これを急冷して低温秩序相への転移を避けるとどのような状態になるであろうか？という興味から出発して見出したのがガラス性結晶である。液体同様のガラス転移と残余エントロピーを示し、 T_g 以下の温度で非エルゴード系に移ることが証明された。元来、ガラスと結晶は分子の空間配列に関して対比される概念である。一見して矛盾する二つの概念を結び付けなければならない新しい分子集合状態が存在すること、ガラス転移は液体固有の現象ではなく、ある種の分子自由度の緩和時間が長くなって非平衡凍結状態に移ることに基づく普遍的現象であること、などがこの研究によって明らかとなった。ガラス性結晶の例を Table 2¹⁷⁾に掲載したが、全て網羅していないことはご容赦頂きたい。

二種類のガラス性結晶がある。一つは上述のように過冷

却準安定相で凍結する場合である。今一つは安定結晶相で分子運動が凍結する場合である。Crystal の語源となっているギリシャ語の Krystallos はもともと氷を意味しており、氷は自然界での代表的結晶として捉えられてきた。それにも係らず氷が熱力学第三法則に従わず、 $3.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の残余エントロピーを有することに多くの科学者が 50 年以上も悩まされてきた。氷の大きな誘電率は水分子の配向分極からの寄与によるものであり、低温での誘電緩和の存在は再配向運動が急激に遅くなることを意味している。これは Bernal-Fowler 両氏が提唱した“氷の条件”に従って再配向運動が協同現象的に行なわれなければならないことによる。この運動を促進するためには何らかの格子欠陥の導入が必要との Onsager 氏の提唱は実面的を射たものであり、氷の条件を緩めるために特殊な微量ドーパントを添加することによって、遂に秩序化相転移を 72 K に発見できたことは誠に僥倖であった。結果は関連文献と共に文献 27 に記載されているので参照されたい。高圧熱量計によって秩序相の安定存在域を決定し、これを発見の順序に従って ice XI と命名した。

話は少し脇道に逸れるが、時間に関連したことで寺嶋正秀氏²⁸⁾による熱力学量の時間分割計測法の研究成果は大きなインパクトを与える。溶質分子が吸収した光子エネルギーが、最終的に温度計が感じる熱として溶媒分子に伝達さ

れる過程の中で、ごく初期の領域での変化を追及しうる新しい熱量計である。氏は従来よりも時間分解能が1~5桁も高い温度レンズ、温度グレーティングと呼ばれる新装置の開発に成功し、ピコ秒程度の反応初期過程での溶質分子の変化を研究対象としている。部分モル体積は勿論のこと、熱容量や熱膨張率の時間分割測定も可能とのことで、溶液化学反応の機構解明に大きな役割を果たすものと強く期待される。

4. トピックス

Elsevier 社が出版している *Materials Today* の本年6月号に脇原研究室²⁹⁾で行なわれた興味深い研究が紹介された。二次電池に用いられる高分子電解質にルイス酸を加えると、 Li^+ イオンのイオン伝導度や輸率が著しく増大する。これは Li^+ イオンの電極での電子交換を支配するカウンターイオンとルイス酸とが電荷移動錯体を形成することによる効果として解釈され、*ab initio* 計算による錯体の安定構造や結合エネルギーが与えられている。電池を高速で充電、または放電すると不可逆反応が起こって性能劣化を招くが、この方法は解決への大きな一歩となる。環境負担の少ないハイブリッドカーの開発は大きく前進するであろう。

溝田研究室で研究されているゼオライトのヒートポンプも有用な開発³⁰⁾である。ゼオライト中の水のエンロピーがほとんど零ケルビンでの水に近いとの研究成果から生じたアイデアに基づくもので、低温熱源の極めて低いカルノー熱機関に相当すると著者達は考察している。既に15 MJの蓄熱容量をもつ試作機が開発され、展示会などで出展されている由、更なる発展を願うものである。

蛋白質結晶のガラス転移挙動と関連して、馬越 淳氏³¹⁾のイネ種子の成長段階における含水量と T_g の変化についての研究も興味深い。氏はDSCと水分量変化の研究を行って次の結果を得られた。最初にモミ殻が成長して一定の大きさに達すると、玄米も大量の自由水のもとで成長を始める。この段階では豊富な自由水によってガラス転移点は極めて低く、植物活性は大きい。玄米中の澱粉量が増加してモミ殻を充填させると、自由水も束縛水も減少し、遂には束縛水のみとなってガラス転移点は室温以上に高くなる。玄米の室温保存は構成分子の運動が凍結した、いわば休眠状態で行われていることになる。玄米に限らず、植物体一般の貯蔵には T_g の決定が重要な一要素となることを示している。

このようなトピックスを一例として紹介したのは、言う迄もなく人類が経験したことの無い2020年問題の解決に深く関わっているからである。エネルギー資源は枯渇し、食糧増産も爆発的人口増加を賄いきれるかどうかの瀬戸際に直面して、いたずらに狭い専門領域に閉じこもること無く、英知とパワーを結集すべき重大な時を迎えている。幸い当

学会には多岐にわたる専門家が多いので、お互いの知識やノウハウの交換、分野を超えた協同研究の推進を心より希望する次第である。

5. 展 望

最も困難な節に突入する段階になった。幸い、数名の識者による“熱測定の現在・未来”という座談会³²⁾の記事が本誌に出たばかりなので、展望の不得意な筆者はその記事に丸投げしたいところである。むしろ現役時代に仕残した問題、あるいは感じた問題を幾つか書き止めたい。その一つにCalorimetryとThermal Analysisと言う言葉の使い分けの問題がある。DTAからスタートして低温熱測定に入った筆者としては、両者の長所を併用しながら研究を進めてきたので、両分野に違和感はなく無い。「我々に共通の言葉は無い」と吐き捨てるように言った米国人がいたが、これは全く不可解な言動である。両分野とも物質の物理的、化学的变化を熱的に研究する立場に変わりなく、鉱物から生体に及ぶ広範囲な研究者が関与していることを考えると、Thermo-science, Thermal Science (熱科学)などの言葉が適切ではなからうか？現在の研究状況を考えると、出発時の細かい分類に何時までも固執して、頭脳の動きを束縛する理由は全く見出されない。

21世紀は生物学の時代といった予測は大方の識者によって論じられ、受け止められている。しかし研究の多くはバイオテクノロジーが先行している嫌いがあり、基礎科学の立場を重視した研究はこれから本格化するものと期待される。幸い本学会には高橋克忠氏、上平初穂氏らの先駆的研究を引き継ぐに相応しい人材に恵まれており、研究がその方向にシフトするものと期待される。熱力学的研究の重要性の認識は更に高まるであろう。

モル質量にして300以下の物質については多くの研究成果があり、データブックも豊富である。1000以上の高分子物質についても多くの研究が行なわれており、文献も豊富である。両者の中間を占める物質の性質は未解明のものが多く、ある意味で宝庫と言えよう。これと関連して、直鎖状炭化水素分子をグリニヤ試薬で順番に繋ぎ、限りなくポリエチレンに近づいて諸性質の段階的变化を解明しようと試みた故高見沢徹一郎氏を思い出す。

結晶性硫化砒素は雄黄として天然にのみ存在するものとされていたが、無定形固体 As_2S_3 を高温、高圧下で結晶化させた論文に刺激を受け、atactic polystyreneの結晶化を空想したことがある。専門家に可能性を聞いたところ、気が違ったのでは、という顔をされる。しかし5回対称性は空間群には許されないという神話は、Penrose タイルによって見事に崩れたではないか？我々の理解が届いていない構造原理があるのでは無いのか？蛋白質結晶のように、ある種

の溶媒分子の共存が必要なのかも知れない。妄想は膨らむばかりである。

逆にすべての分子集団を非晶化させると言う夢がある。計算機実験ではAr, Krなどの単原子分子についても可能とされているが、実験的に成功した人はいない。サイズの異なるArとXeガスの混合凝集体では結晶化が幾分なりとも困難になると考え、希釈冷凍機を用いて実験を試みたが、人を納得させるような結果を得るには至っていない。若い方々の挑戦を期待したい。

今年の本誌に水に関する特集が組まれた。その中で三島修氏³³⁾が書かれた低密度非晶氷(LDA)と高密度非晶氷(HDA)は極めて注目すべき内容である。氷結晶を77 Kで加圧すると、約1 GPaで非晶化が起こってHDAとなる。これを減圧すると大きなヒステリシス現象を示した後、あたかも一次相転移と呼ぶにふさわしい過程でLDAに移るのである。結晶と違って非晶性固体のエネルギーは連続的と考えてきた人々にとって、衝撃的な実験結果であった。結晶のpolymorphismに対してpolyamorphismの名前が与えられた。温度上昇と共にヒステリシス幅は小さくなるので、ある T , p で仮想的過冷却水と一点で交わる第二臨界点の存在を推測させる。理論的に考察を進めたグループは多いが、未だ実験的確認は無い。氷以外にもこの挙動を示す物質は次第に増えてきており、その普遍性と共に最先端トピックスの一つになっている。ノーベル賞学者Anderson氏の言葉"The deepest and most important problem in condensed matter science is the nature of glass and glass transition"の通り、未知の分野と言っても過言ではない。大木を倒すには鋭利な剃刀よりは切れ味の鈍い斧が優っており、熱力学的手法はまさに斧に譬えられる武器である。

医薬品の世界では非晶化によってギブズエネルギーを高め、溶解度や溶解速度を高める試みが世界各国で進められている。特に溶解度の小さな医薬品に対して、薬理作用を促進する上で重要である。しかし、貯蔵中のエンタルピー緩和や結晶化をどのように抑制するかという問題がある。米国ではNSFの援助による産官学協同セミナーがしばしば開催されている。2000年の研究会に招待された折、米国だけでなく欧州のメーカーからも出席者がおり、大学、国、企業の関係者が討議する姿は真剣そのものであった。食品分野の熱的研究も、これからの食糧難を考えると極めて大切である。ミラノ大学のSchiraldi氏の研究室を訪問した時、その研究レベルの高いことに強い衝撃を覚えた記憶がある。

ナノカロリメータの開発も急ピッチで進められている。例えば稲葉秀明氏³⁴⁾は多層構造を持ち、nWレベルの熱出力、mK以下の温度分解能を持つDSC装置の開発に成功している。蛋白の熱変性や酵素反応などの生化学的研究に大きな威力を発揮しうると期待される。オランダで製

作されたmicrochip moduleを使って、海外でもマイクロ化が進められている。中心部のヒーター薄膜は $50 \times 100 \mu\text{m}^2$ で、この上に数 μg の膜状試料を載せる。本年度討論会でSchick氏の特別講演にもあったように超高速加熱や冷却が可能であり、非平衡操作によって未知の凝集状態を作り出せる利点がある。Minakov氏³⁵⁾はさらに開発を進め、5 ~ 300 K領域で1 ng銀試料の熱容量測定によって確度を確かめ、 $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2$ 結晶のネール点 T_N とキュリー点 T_C における熱容量の磁場効果について興味深い結果を得ている。少々の確度を犠牲にして精密測定と迅速測定を融合させた装置である。

集積回路に見られる超微細加工技術の進歩によって、ナノスケールの空間分解能を持つ計測技術の進歩も著しい。中別府 修氏³⁶⁾は走査型プローブ顕微鏡に測温機能を付加させた走査型熱顕微鏡を開発し、これまで不可能とされてきたサブミクロン構造体の試料温度や熱物性値の空間分布を直接的に観測している。複合材料の界面研究や局所的触媒能の研究に威力を発揮するであろう。熱量計のマイクロ化は永遠の課題であるが、最近の進歩の速さには驚かされる。ナノという言葉は毎日のように目にする言葉であるが、それはナノテクノロジーであり、本格的なナノサイエンスはこれから始まるのである。限られた我々の知識からは想像も出来ない世界像が提供されるものと強く期待され、研究者の感性と力量とが問われる時でもある。

最後に、快く図表の転載許可を下さった諸氏に深く感謝申し上げたい。第40回記念熱測定討論会を契機として、当学会の更なる発展をお祈りしつつ筆を擱く。

文 献

- 1) 研究分野でみる熱測定の進歩: 片山 巖, 川路 均, 吉田 博久, 城所俊一, 寺田勝英, 西成勝好, 木村隆良, 田中 礼二, 長尾真彦, 橋本寿正, 中村邦夫 熱測定 30, 224 (2003).
- 2) M. Sakiyama and T. Kiyobayashi, *J. Chem. Thermodyn.* 32, 269 (2000).
- 3) Y. Nagano, *J. Chem. Thermodyn.* 33, 377 (2001); *J. Therm. Anal. Calor.* 69, 831 (2002).
- 4) Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* 53, 1297 (1992).
- 5) Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem.* B104, 8044 (2000).
- 6) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.* B103, 2155 (1999); A. Itadani, R. Kumashiro, Y. Kuroda, and M. Nagao, *Thermochim. Acta* 416, 99 (2004).
- 7) A. Inaba, *Physica* B202, 325 (1994).
- 8) 田村勝利, 熱測定 29, 217 (2002); 村上幸夫, 田村勝

- 利 熱測定の進歩 3, 13 (1985).
- 9) 高木定夫, 天谷和夫, 第2回熱測定討論会講演要旨集 17 (1966); S. Takagi, R. Fujishiro, and K. Amaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 480 (1968).
 - 10) T. Kimura, T. Ozaki, and S. Takagi, *Chirality* **10**, 722 (1998) and others; 木村隆良, 熱測定 **28**, 152 (2001).
 - 11) Y. Koga, *Netsu Sokutei* **30**, 54 (2003).
 - 12) Y. Koga, T. Y. H. Wong, and W. W. Y. Siu, *Thermochim. Acta* **169**, 27 (1990); 古賀精方, 日本結晶学会誌 **37**, 172 (1995); S. H. Tamura, J. Hu, Ch. Trandum, P. Westh, C. A. Haynes, and Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 355 (2000).
 - 13) Y. Nagano and H. Shirai, Abstract of the 13th ICTAC Congress, 224 (2004).
 - 14) 松尾隆祐, 熱測定 **31**, 133 (2004); T. Matsuo, K. Kohno, M. Ohama, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *Europhys. Lett.* **47**, 36 (1999).
 - 15) M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2223 (2001).
 - 16) J. D. Mackenzie ed. "Modern Aspects of the Vitreous State" Butterworths, London (1960).
 - 17) H. Suga and S. Seki, *J. Non-cryst. Solids* **16**, 171 (1974); H. Suga and S. Seki *Faraday Disc. No. 61*, 221 (1980); H. Suga, *Ann. NY Acad. Sci.* **484**, 248 (1986); H. Suga, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S775 (2003), and the references cited therein.
 - 18) R. Kohlrausch, *Ann. Phys. Leipzig* **12**, 393 (1847); G. Williams and D. C. Watts, *Trans Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
 - 19) H. Suga and T. Matsuo, *Pure & Appl. Chem.* **61**, 1123 (1989).
 - 20) H. Fujimori, H. Fujita, and M. Oguni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 447 (1995).
 - 21) 引間孝明, 花屋 実, 小國正晴, 熱測定 **26**, 173 (1999).
 - 22) a) N. O. Birge and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2674 (1985); b) T. Christensen, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **46**, C8-635 (1985).
 - 23) P. F. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
 - 24) I. Hatta and A. Ikushima, *J. Appl. Phys. Jpn.* **20**, 1995 (1981).
 - 25) P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.* **40**, 931 (1995)など.
 - 26) 周期加熱法特集: 猿山靖夫, 八尾晴彦, 吉田篤正, 川路均, 東條壮男, 阿竹 徹, 戸田昭彦, 森川淳子, 山本 暁, 陳 寧娟, 橋本寿正, C. Schick, 熱測定 **29**, 2 (2002).
 - 27) Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, *Nature* **299**, 810 (1982); H. Suga, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **82**, 275 (1985), H. Suga, T. Matsuo, and O. Yamamuro, *Pure & Appl. Chem.* **64**, 17 (1992).
 - 28) 寺嶋正秀, 熱測定 **29**, 208 (2002).
 - 29) Y. Kato, T. Ishihara, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1966 (2004).
 - 30) 溝田忠人, 熱測定 **29**, 134 (2002).
 - 31) 馬越 淳, 熱測定 **29**, 58 (2002).
 - 32) 阿竹 徹, 一柳優子, 十時 稔, 内藤朗人, 林 英子, 長野八久, 熱測定 **30**, 219 (2003).
 - 33) 三島 修, 熱測定 **31**, 23 (2004).
 - 34) S. Hosaka, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, *Physica B* **337**, 138 (2003); K. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, H. Hozaka, and H. Inaba, *Thermochim. Acta* **408**, 31 (2003).
 - 35) A. A. Minakov, S. B. Roy, Y. V. Bugoslavsky, and L. F. Cohen, 投稿中 (私信).
 - 36) 中別府 修, 熱測定 **28**, 18 (2001).

要 旨

主として分子集合体を例にとり, 過去40年間にわたって筆者の身の回りで見聞したユニークな装置の発展や特長的な実験結果を述べてきた。鉱物, 金属, 無機化合物, 合成高分子, 医薬品, 生体物質, その他の分野でも大きな進展があるが, 本記述が学会全体の発展過程を映し出す鏡となることを期待したものである。非平衡凍結系や不可逆過程, 生体系への実験的研究や更なる熱量計のマイクロ化への大きな期待についても触れた。

菅 宏 Hiroshi Suga
大阪大学名誉教授, Professor Emeritus,
Osaka Univ., TEL. 0727-23-3828, FAX.
0727-23-3828, e-mail: qxprp464@ybb.
ne.jp
研究テーマ: 固体物理化学
趣味: 音楽鑑賞