

## 第46回熱測定討論会

今回の討論会は、9月27～29日、三重大学（津市）で開催された。参加者は約180名。特別講演やシンポジウム、一般講演、ポスターを含め、計123件の発表と、8件の機器展示があった。筑波での国際学会の直後の、地方都市での開催であったが、危惧したほどの参加者減もなく、活発で熱心な討論が行われた。二日目夕方の懇親会は狭い会場ながら、体積の小さい分、熱い懇親会となった。今回の討論会では三重大学から全面的な支援を得、また水井康之氏には水彩画のポスターを作成していただいた。あわせてお礼を申し述べたい。討論会直前までの猛暑が嘘であったかのように、最終日の午後、津の上空には透き通るような秋の空が広がった。

（三重大 田中 晶善）

### 【特別講演およびシンポジウム1】（環境問題と熱力学）

討論会最初の講演は、東工大総合安全管理センターの阿竹先生による特別講演「環境熱力学の創成に向けて」であった。環境問題の科学的な研究は、信頼性の高いデータを基礎にして行うことが重要であると指摘された。また、いまひとつの指摘として、地球は熱力学的には開放系であることに注意が喚起された。「環境熱力学の創成」のための具体的指針を講演の中で示されたと言えよう。環境問題には、科学的な意味で地に足をつけて臨むことが重要であることを実感させる講演であった。

続く「環境問題と熱力学」のシンポジウムでは、三重大学の立花義裕先生と福山薫先生の講演が行われた。立花先生のご専門は気象学で、気象学では大気圏への熱源と大気移動が温度を決めているというお話であった。たとえば、下降気流による断熱圧縮が起これば気温は上昇する。したがって、地球規模でどのように気体が移動するか（風が吹くか）によって気温が決まっている。今年の日本の夏が暑かったのは北極振動という現象で、たまたま人口の多いところに高気圧ができ、ジェット気流が蛇行したと説明できるということであった。福山先生は、過去の温度変化を調べる古気象学の立場から気候変動を調べている。地球の軌道変化により大きな気候変動が数十万年単位で起きており、短期の変動についてはグリーンランドの氷床の氷結核の成分などを分析することで過去の気象状況を推察することができることを示した。地球の温度の場合、海洋における海水の地球規模での移動も重要な要因であり、地球規模での解析が重要であることを示した。

（京都工織大 猿山 靖夫，三重大 荻田 修一）

### 【特別講演およびシンポジウム2】（生体系の熱力学）

「生体系の熱力学」をテーマに、特別講演として1題、シンポジウムとして5題、各演者にご講演いただいた。昨今、生体系分野においては、ITCやDSCといった装置の高感度化もあり、データの質、量ともに発展の一途をたどっている。特にシンポジウムでは、それらの最新知見を紹介され、いずれも刺激的な内容であった。生体系の対象としては、抗体や酵素といった蛋白質やDNAなどの核酸で、それぞれの物性や相互作用に伴う熱力学的な結果とその解釈などが紹介された。各研究いずれにおいても、熱測定だけではなく、立体構造などの他の結果とも相関付けながら、定量的に意味づけられることが講演され、聴衆からも、その意味付けに対する質問が多く寄せられた。一例として、結合に伴う脱水和の寄与として、エントロピー的な有利さか、エンタルピー的な不利さの、いずれが勝るのか、といった議論もあった。生体系分野において、「現象論」との批判があった熱力学量に対し、かなりのレベルで定量的な議論ができるようになっていくことが印象的なシンポジウムであった。また抗体医薬やドラッグデリバリーシステムへの応用例がいくつか紹介され、特に前者については、熱力学量を指標にしたラショナルデザインの方向付けが、既に行われているとの報告もあった。一方、特別講演では「圧力軸で見える蛋白質の熱力学物性」として、赤坂先生にご講演いただいた。蛋白質は天然構造として熱力学的に安定な構造を取ることが知られているが、加圧することにより、その体積に応じて様々な構造状態（熱力学状態）が現れることを、主に高圧NMR測定により明らかにされた事実を紹介された。最安定構造に対し、「高エネルギー構造」と名付けられ、これら通常では隠れた構造が、例えば酵素の機能発現時には重要となり、ポストゲノム時代における生体分子の構造から機能を理解する上で、ブレークスルーとなる研究手法であるとの講演であった。（京都府大 織田 昌幸）

### 【ミニシンポジウム】（企業での研究・開発と熱測定）

前回討論会のミニシンポジウムを継続した本シンポジウムでは4件の発表が行われた。「フローカロリメータによる熱量評価を利用した熱電評価装置の開発（池内ら）」では、熱電材料の素子単体の性能を評価する装置の提案であり、接触熱抵抗低減の重要性が議論された。「高速・高感度X線検出器付きXRD-DSCによる液晶TBBAの相変化学動の詳細検討（岸ら）」では、X線回折とDSCの複合分析装置を高感度化、高分解能化し、液晶構造と熱伝導率変化を明確に捉えた結果

## 第46回熱測定討論会

が報告された。「高分子の動的熱容量に及ぼす結晶量と分子量の影響(古島ら)」では、温度変調DSCによる高分子の協同運動領域サイズを抽出する研究が報告された。「nano-TMAにおける真空の優位性(岩佐ら)」では、空気の熱伝導で資料表面が計測中に熱履歴を持つ問題が、真空の利用で改善されることを報告した。企業の持つ高い技術と新たな応用への意欲が報告された。(明治大 中別府 修)

## 【エネルギー・環境】

エネルギー・環境のセッションでは2件の発表があった。天谷式簡易測定法で世界的に知られている天谷は、行政のNO<sub>x</sub>監視体制が今なお、深刻な問題を抱えていることを指摘し、市民が自らの手で測定できるように、熱測定を利用した新しいNO標準ガスの検定法を提案した。中山は、リチウムイオン電池の材料であるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶において、Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>の電荷整列が、MnO<sub>6</sub>八面体のヤンテラー歪をもたらし、量子化学計算で示した。(阪大 長野 八久)

## 【熱測定基盤】

4件の講演はいずれも学術から応用まで今後の発展が期待されるものであった。小角X線散乱-acカロリメトリー同時測定(京都工繊大)は、準安定な高分子結晶の融点直下での安定化過程を、構造と熱容量の両面から解析を試みる方法である。コンクリートの細孔分布評価(北大)は、吸着水の融解温度分布から評価する方法で従来法よりも簡単でより実態に近い評価が可能である。高圧下での比熱・熱伝導率測定(島根大)は、独自に開発した装置で再現性の高い熱伝導率の圧力依存性を測定し、電気伝導と熱伝導の相関などへの展開が期待される。比熱容量標準物質の開発(産総研)は、単結晶シリコンの不確かさ評価を含めた標準物質としての評価である。(首都大 吉田 博久)

## 【高分子・有機物】

本セッションは、1日目の午後(発表9件)と2日目の午後(5件)に分けて開催された。あらゆる有機材料が対象となるセッションであるため、その研究内容は多岐にわたり、人の入れ替わりも多く思われたが、いずれも活発な議論が行われた。1日目はまず首都大のグループより、ブロック共重合体が形成する微細構造を利用した、金粒子のサイズおよび配列制御に関する研究報告が2件行われた。続いてエンタルピー緩和の実験事実の解釈に関する研究報告が2題続き、古くから議論されているテーマでありながら、まだまだ奥の深さを感じさせられる内容であった。続いて断熱型熱量計・緩和型熱量計を利用した熱容量測定、液晶転移の高感度DSC測定に関する研究が報告された。以降は比較的アプリケーション寄りの発表が続き、代表的な医薬品添加剤であるステア

リン酸マグネシウムのロット間物性差や、ガラクトマンナン-水系相転移の側差頻度に注目した研究、そしてガス発生剤である1,2,4-トリアゾール誘導体の硝酸塩との反応機構について報告された。2日目は、まず京都工繊大グループからの発表が3題続き、リン脂質膜ゲル-液晶転移における中間相に関する研究と、*n*-アルカン結晶回転相のダイナミクスに関する検討、さらにガラス材料の温度を急に変化させたときの「緩和時間の緩和」について報告された。最後は東工大のグループより、赤外線カメラによる熱拡散率異方性イメージング、および温度波熱分析法を利用した液晶相転移の観察に関する2演題が発表された。以上、解析法や被験物質は様々であるが、相変化を感度良く捉えるために、熱分析が非常に有用なツールとなっている研究が多いという印象を受けた。また議論の対象も、熱力学の根幹に関わるような理論的な内容から、実用化の立場からの検討まで、僅か14件の発表の中に多くが凝縮されたセッションであった。

(物材機構 川上 亘作)

## 【生体・医薬・食品】

今回の討論会では、3日間にわたり「生体・医薬・食品」に関するセッションが開かれ全部で12題の発表があった。まず、川上会員により、薬物と添加剤の相溶性に基づいた製剤設計において熱分析が有用であることが報告された。続いて、古木会員からは、ネムリエスリカの乾燥耐性発揮におけるモデルペプチドの役割について、温度変調DSCを用いた熱的特性解析によりガラス転移との関係が報告され、丹羽会員からはエンタルピー緩和速度測定による牛血清アルブミン乾燥試料中の水和水の挙動が報告された。また、多田会員からは、非対称不飽和リン脂質二分子膜についてDSCによる熱測定の結果が報告され、西本会員からは麻酔薬存在下における球状蛋白質の安定性についての報告があった。森脇会員からはシクロデキストリン(CD)による薬剤の保護効果についてITCを用いた報告があり、小西会員からはリゾチームとCDの相互作用をITCにより解析した報告があり、森本会員からはDSCによるアテロコラーゲンの熱安定性に関する報告があった。最後に、長野会員より、カエルの卵そのままを用いた熱測定の研究結果が報告され、カルシウムイオン添加による全体の熱量変化の様子が観測されたユニークな研究例が紹介された。今後、分子レベルでの現象との対応関係の解明が期待される。また、宮本会員、久米会員、および猿渡会員より、リポリン型プロスタグランジン合成酵素の熱安定性、立体構造、および基質や薬剤との相互作用について、分光学的手法およびITCとDSCを用いた研究成果の報告があった。以上の発表は、いずれもまさに「生体・医薬・食品」に関する「熱測定・熱分析」であり、基礎的な現象解明から応用を目指した研究において、系全体の変化を観測可能な

## レポート

ITCやDSCなどの熱測定が、実に有効であることを示したものであった。来年度は、基礎的な研究に加え、最先端の創薬等で活用される熱測定についての報告も期待したい。

(阪大 内山 進)

## 【溶液・液体】

溶液・液体のセッションは1日目の午後4時から始まった。はじめは東京電機大のグループによる環状フッ素置換炭化水素と炭化水素、アルコール、ケトンとの2成分系における過剰エンタルピーに関する報告であり、実用面からも興味深い内容であった。次は鹿児島大・九大の共同研究、3件目は東工大のグループによる研究で、いずれもイオン液体に関する報告であった。3件の報告ともに実用・応用を視野に入れた基礎研究であり、熱測定の今後の展開を予想させる重要な報告と感じた。2日目の午前中には4件の報告があった。はじめは筑波大のグループによるモノステアリン酸/水系のラメラ相の熱容量に関する報告、次は東京理科大、ブルカー・AXS、東工大の共同研究で空孔内に水分子を取り込んだ水ナノチューブのクラスレート/ハイドレート、次の2件は東工大のグループによるメソポーラスシリカ細孔中の水に関する報告と、カリックス[4]アレーン中の環状水素結合ネットワークがプロトンの挙動に及ぼす影響を研究した発表であった。いずれも小さな空間中に閉じ込められた水や水素結合に注目した研究であった。午後の講演は近畿大のグループによる脂肪族アルコールのアルキル基の大きさや位置に及ぼす水への効果に関する報告からはじまった。次の4件はBritish Columbia大を中心とするグループによる講演であり、はじめの講演ではN-メチル基に注目し、次の講演ではHofmeister Seriesの基礎的な理解を目的とし、3件目は水溶液系における多体間相互作用、4件目はイオンの回りの水和構造の解明に関する講演であった。いずれも水溶液の基礎的で重要な特性が実験によって示された。(神奈川大 西本右子)

## 【金属・無機】

本セッションでは28日午前には4件の講演が行われた。1件目は窒化ガリウム粒子の合成に関する発表であった。酸化ガリウムとアンモニアから合成された窒化ガリウム粒子の形状が酸化ガリウムの前処理や酸化アルミニウムの添加により、粒子状やロッド状に変化することが報告され、その形成メカニズムが議論された。2件目は配位化合物  $[Al(DMSO)_6]X_3$  ( $X = Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ) の相挙動と分子運動に関する発表であった。熱測定や赤外分光の実験結果に基づいて、アニオンの対称性と相挙動および分子運動との関連性が議論された。3件目はパイロクロア型酸化物  $Cd_2Nb_2O_7$  および  $Cd_2Re_2O_7$  の構造相転移に関する発表であった。熱容量と熱膨張率の測定結果に基づいて相転移のメカニズムが議論された。4件目は

N-Nb-Zr系金属ガラスの熱容量測定に関する発表であった。金属ガラスの結晶化に対する安定性と低温熱容量の絶対値との間に相関があることが報告された。いずれの講演においても多くの質問が寄せられ、活発な討論が行われた。

(群馬大 京免 徹)

## 【磁性体・錯体】

精密熱容量測定による物性研究に関する3発表が行われた。東工大の平野は多孔性配位高分子Zn錯体にベンゼンを吸蔵させた試料の示す相転移について、吸増量依存性とベンゼン単位物質質量あたりの転移エントロピーを用いて議論した。吸蔵状態についての情報の不足を補うことが今後必要であろう。阪大の宮崎は2件の発表を行った。1件はハロゲンイオンが異なる3種のNi錯体の示す、非磁性化相転移に関するもので、どの錯体の相転移も1次相転移であり、断熱法による測定値は緩和法による既報の結果と大きく異なったという。広く普及が進んだ市販装置の安易な使用に警鐘をならす貴重なデータであった。もう1件は、構造的にも磁気的にも1次元性の強いRh錯体が低温で示す相転移によるわずかな熱異常を、磁場依存性を利用して捉えたものであった。

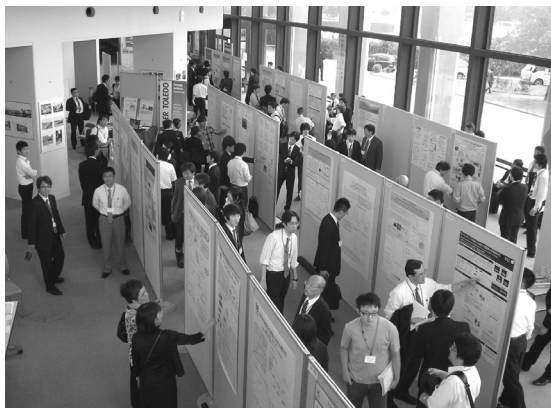
(筑波大 齋藤 一弥)

## 【受賞講演】

討論会最終日の午前中、学会賞2件の受賞講演が行われた。1件目は東邦大学薬学部の寺田勝英先生による「熱分析の医薬品開発への応用」と題した講演であった。医薬品は有効成分の探索から、新規化合物が開発され、さらに製剤とし利用されるまで多大の時間が必要であるが、この過程の中で重要な製剤設計を効果的に行うために物性評価は非常に重要である。先生は熱分析法がこの物性評価に重要な役割を果たすことに早くから注目され、医薬品の原薬から製剤化、品質評価に至る広い領域に、熱測定を的確且つ有効に適用されてこられた。その対象は、医薬原薬ならびに製剤において結晶多形や水和物がバイオアベイラビリティに及ぼす効果の定量的評価、初期溶解速度と溶解熱、濡れ速度など多岐にわたる。医薬品は多数の要素からなる混合物であるが、熱測定の最大の特長である熱の透過性、定量性と系を選ばない利点を生かされ、複雑系の解析に成功されたというインパクトの強い講演であった。

2件目は京都工芸繊維大学の猿山靖夫先生による「温度変調DSCおよび温度変調法の基礎研究と遅い動的過程への応用」と題したご講演であった。ACカロリメトリーの原理をDSC試料容器内に導入した装置を開発し、光加熱による交流成分と温度変調成分の同一性を示され、温度変調DSCデータの原理的意味を実験的に解明された。装置の作動原理から温度変調DSCのデータの意味付けをされ、高分子物質の

## 第46回熱測定討論会



ポスターセッション会場

ガラス転移現象や融解・結晶化現象の速度論まで展開された。目的の物性を明らかにするため装置を原理から開発され、その理論を確立し、実用解析に役立てるという王道を伺った。今後のますますのご発展を期待します。(近畿大 木村 隆良)

## 【ポスターセッション】

ポスターセッションは講演会場から徒歩7分ほど離れた三翠ホールにおいて、2日目のお昼休みの前(奇数番号)と後(偶数番号)にそれぞれ1時間ずつ行われた。発表件数は57件で前年の61件とはほぼ同数であった。内容としては、熱容量測定法と不確かさ、局所熱分析、相平衡、高温高压測定、計算法実験、溶液、細孔内分子挙動、無機材料熱分析、反応解析、生体、医薬と生命化学物質、有機材料熱分析、環境科学への応用、高分子と液晶、混合系の熱分析、複合熱分析の新しい装置及び材料研究への応用など多彩であった。ポスター番号はだいたい内容ごとにまとめられており、広めに配置されたポスターボードと共に主催者の心遣いを感じた。どの分野もポスターが集まっているので活発な議論の輪がいくつかでき、隣り合った発表者同士でも熱心に討論する姿が目立った。この報告記事を頼まれたこともありできるだけ多くのポスター発表を聞きたくしたが、熱心に説明して頂いたため全部は回れないうちにセッションの1時間はあっという間に過ぎてしまった。ポスター賞(三翠賞)の投票は学会委

員によって行われ、P28 筑波大の $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ ガラスの熱物性の研究、P41 山形大の“結晶性”フッ素系共重合体のラメラ配列変化の研究と、P50 神奈川大、他のウッドセラミックスのVOC吸脱着の研究の3件が選ばれた。これらのポスターは研究水準、ポスターのわかりやすさやデザインに加え発表者の熱意が審査員に高く評価されたものと考えられる。紙面を借りて心より祝福申し上げる。受賞した発表は懇親会で紹介された。他に投票の多かったポスターはP01 産総研、P07 明治大、P21 日大、P24 広島大院、P32 三重大院、P35 近畿大、P44 筑波大院、P48 パーキンエルマー、P49 京工繊大院およびP57 首都大院であった。

(東京電機大 小川 英生)

## 【シニアの会】

シニアの会は三重大学女性研究者支援室との共催で、ランチオンセミナー「それぞれの立場から考よう！女性研究者」として開催された。参加者は約60名。初めに「いち理系おんなの決意」として、三重大学女性研究者支援室の坂口林香氏が、氏の生い立ちから現在までをたどりながら、女性研究者としてのきわめて具体的な課題などを紹介された。続いて、けいはんな文化学術協会の高橋克忠氏(学会員)が「科学と市民、そして女性研究者」として包括的な話を展開された。時間の制約から、フロアとの議論が白熱し始めたところで終了せざるをえず、心残りであった。(三重大 田中 晶善)

## 【若手の会】

第11回熱測定若手の会が1日目の夕方に開催された。今年は「いま、なぜ熱測定か？」というテーマを掲げ、熱測定に従事する若手研究者の現状を考えた。参加者は約30名で7割以上が学生であった。会の前半では、「今こそ熱測定を」という演題で齋藤一弥教授(筑波大)による講演が行われた。熱測定による研究の特徴とその重要性について、具体例を交えながら丁寧に解説していただいた。また「統計力学に負けない」研究の重要性も熱く語っていただいた。会の後半では若手研究者の現状認識に関するアンケートを行った。会の後、場所を移動して懇親会が行われ、こちらも大いに盛り上がった。次回は吉場一真会員(群馬大)にお世話をお願いした。(阪大 鈴木 晴)

## ESTAC-10報告

第10回欧州熱測定会議 (ESTAC-10) は、去る8月22日～27日の間、ロッテルダム市 (オランダ) で行われた。会場にはロッテルダム中央駅近くの多目的施設 de Doelen in Rotterdam が使われた。この施設は国際会議やコンサートに使う目的で建てられており、会議開始の合図がピアノの和音で行われるなど、芸術性を感じる施設である。実行委員長は Wim de Klerk 氏 (Program manager at TNO Security and Safety) が務めた。

オープニングセレモニーでは、ICTAC 会長の Don Burlett 博士、ESTAC secretary の Rosa Nomen 教授 (IQS Universitat, Ramon Llull, Spain), Guy Vanden Mooter 教授 (Representative for Catholic University in Leuven, Belgium), オランダ熱測定学会会長の Paul van Ekeren 博士, Ir Huub Keizers 氏 (Department manager for High Performance Energetics at TNO Defence Security and Safety) の挨拶があった。また、ロッテルダム港湾警察のチーフ Michel Boerman 警部により、ロッテルダム港湾警察の歴史とともに、ロッテルダムの変遷についての紹介があった。ESTAC の会長であるポーランドの Andrzej Malecki 教授はご家族の看護のために欠席で、Nomen 教授が代行を務めた。

発表件数は、ギリシャ発の経済不安の影響か、口頭90件、ポスター120件とやや少なめであった。日本からは、木村先生 (近畿大)、小棹先生 (湘北短期大)、津越氏 (産総研)、小島先生 (防大)、土屋 (防大) が参加した。

会場には数百席あるシアター形式の会議室と、60席ほどの小会議室2室が使われた。ポスターセッションは、60件分のポスターが討論に必要な間隔をとっても十分余裕を持って



de Dolene の主催場で (右から)  
小島先生、木村先生、津越氏、小棹先生、土屋

並べられるホールで行われた。

Conference lecture は「Metastability: recognition, measurement and interpretation」と題して、Vincent Mathot 教授 (SciTE B. V. / K. U. Leuven) により行われた。このテーマのセッションは2日目に行われ、チップカロリメトリーなどの高速掃引可能な装置を用いた成果の発表件数が目立った。これは、10000 K/秒という高速の昇温・降温が可能なため、従来法で困難であった準安定状態試料の熱測定がより正しく行えることも然りながら、試料の準安定状態をより効率よく装置内で生成できるメリットがあるためという印象を受けた。

セッションと発表件数は以下のとおり：装置 (16, 12)、キネティクス (13, 13)、エネルギー物質 (12, 3)、高分子 (11, 3)、準安定性 (9, 11)、熱力学と熱化学 (8, 29)、ナノマテリアル (7, 3)、地質科学 (7, 5)、地球科学と無機化学 (6, 11)、薬品と生命科学 (4, 23)、生体高分子 (4, 1)、環境と燃焼 (3, 6)、燃料とバイオ燃料 (3, 4) (カッコ内は口頭、ポスターの件数)。

ワークショップは、Sergey Vyazovkin 教授らによる、「ICTAC kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computation on Thermal Analysis Data」案に関してであった。Kinetic computation については、2000年にガイドラインが発表されているが、初心者向けの具体的な指針を示すにいたっていなかったため、このことを踏まえて2004年および2008年のICTACで議論されたとのことであった。今回の話題は、この案について、立場や経験の異なる研究者の意見を募ることであった。最終案は集めた意見も参考にして、2011年3月頃に *Thermochimica Acta* に投稿予定であり、ICTAC15で配布する予定とのことであった。

エクスカージョンは、大航海時代からのヨーロッパの港であるロッテルダム港のポートツアーであった。ロッテルダムは世界屈指の港湾都市であり、江戸時代より我が国とヨーロッパの交易の窓口であったということで、当地と日本との関係の深さを改めて実感した。

カンファレンスディナーは市内にある Laurenskerk で行われた。ESTAC 会長の Malecki 教授に代わって、Nomen 教授から次期会長の Klerk 氏に「石」の受け渡しが行われた。また、主だった出席者が最終日の午前中にこの地を離れる予定であったため、ポスター賞の発表などもこの場で行われた。

次の開催地はフィンランドのヘルシンキで、会期は2014年8月17日～20日、実行委員長は University of Eastern Finland の Lehto 教授が務める。 (防衛大 土屋雅大)