

特集「高圧力と熱測定・熱分析」にあたって

コロナウイルス感染症 (COVID-19) の第 8 波と共に新しい年を迎えました。ワクチン接種も進み、コロナ禍の状況も徐々に緩和されつつありますが、まだ不自由な生活が継続しています。このような閉塞感が漂う世情の中、熱測定学会の機関誌「熱測定」が、1974 年の創刊以来、節目となる 50 巻に到達しました。まずは、熱測定誌刊行 50 周年を心よりお祝い申し上げます。昨年度暮れには、J-STAGE 上における熱測定誌の過去アーカイブ分の登載作業が完了して以前の既公開分と連結しましたので、現在では第 1 巻から最新の本 50 巻 1 号までの解説、論文等の全記事閲覧可能になりました。会員の皆様におかれましては、歴史と伝統ある熱測定学会の貴重な資産である熱測定誌を是非、有効にご活用していただければと存じます。

さて、熱測定誌では、年 1 回様々な分野における熱に関する研究を特集記事として掲載しています。刊行 50 周年の記念巻においては、圧力に関する熱的研究を特集「高圧力と熱測定・熱分析」として扱うことにしました。温度と同じく圧力は共に物質に依存しない示強性の重要な熱力学変数です。系に対して温度を変化させることにより、エンタルピー、エントロピーおよび熱膨張率といった熱に関係した熱力学諸量を算出でき、他方、系に対して圧力を変化させることにより、体積、等温および断熱圧縮率といった体積に関係した熱力学諸量が得られます。また、流体中では、熱は高温側から低温側に伝導しますが、圧力はパスカルの原理によって瞬時に全ての部分に均一に伝播します。この相違のため、両変数は物質の構造や機能に異なる影響を及ぼします。したがって、系に対する両変数の相補的な適用は研究の完成度を高めることに繋がります。

本特集においては、熱的研究に高圧力を用いてご研究を推進されている 6 人の専門家の方々に、近年のご研究の成果に基づき、様々な高圧力研究分野 (固体物性、材料科学、地球科学、流体物性および生物科学) の視点からの熱的研究に関する解説をお願いし、ご執筆していただきました。今回の特集を掲載するに当たり、私の方で企画並びに編集作業を担当しましたので、本号の掲載記事の内容を以下に簡単にご紹介させていただきます。

大阪大学の清水 克哉 先生には、高圧力下における超伝導研究の変遷について紹介していただきました。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた測定装置や実験技術を概説された後に、圧力誘起超伝導体の様々な事例を詳述し、さらには最近研究が盛んに行われている水素化合物の超伝導現象について述べられています。超伝導現象に圧力を適用することにより、その発現温度を上昇させることができ、水素化物では高圧力下、室温に近い温度においてすでに超伝導現象が見出されている事実は驚くべきことです。

物質・材料研究機構の谷口 尚 先生は、高圧力下の材料合成研究における高温の発生とその制御を詳述し、このような高圧・高温の超極限環境下の技術を用いて得られた硬質材料開発における研究成果を解説されています。温度の安定性や精度で優位であるベルト型高圧装置による高温

制御は、7.7 GPa で 3200 °C まで可能であることや、立方晶窒化ホウ素 (cBN) や六方晶窒化ホウ素 (hBN) を成分とする高圧固溶体合成および両窒化ホウ素単結晶の熱物性制御に関する説明がなされています。

名古屋大学の長谷川 正 先生には、従来の合成手法では困難であった遷移金属多窒化物が超高压高温合成により合成可能になること、およびその新規合成窒化物の熱力学的特性 (圧縮挙動および熱膨張率) について解説していただきました。ダイヤモンドアンビルセル・レーザー加熱 (LH-DAC) による詳細な新規物質の合成方法と、あいちシンクロトロン光センターにおける放射光 X 線回折その場測定により決定した圧力と温度に依存した格子定数変化から新規物質の特徴的な熱力学特性が詳しく述べられています。

学習院大学の梶谷 浩 先生は、これまで熱測定学会員として精力的に地球科学分野の熱的研究を推進して来られ、本特集においては、高圧ラマン分光法により得られた実験データと格子振動モデルを用いて、マントル鉱物の高温高圧相における熱力学量 (熱膨張率、定積および定圧熱容量) の算出について紹介されています。内容は直接、熱的諸量に関係しているもので、熱力学式と求める熱力学量が明確に関連づけられており、計算により得られたマントル鉱物に対する結果は実験データをよく再現しています。

同志社大学の木村 佳文 先生には、超臨界流体 (アルコールおよびアルコール-水混合系) 中における水素結合能 (供与性と受容性) についてラマン分光法を用いて実験的に検証した内容を説明していただきました。超臨界領域においても水素結合能が常温常圧の半分程度の大きさを持って維持されていることを実証され、また、分子動力学シミュレーションの結果から、このような高温高圧条件下においては、水分子は常温常圧下とは異なり、アルコール溶媒と同程度に水素結合を行うことを明示されています。

立命館大学の加藤 稔 先生は、タンパク質の構造安定性を熱力学的見地から圧力変性と温度変性の機構の違いに着目して解説されています。温度変性は炭化水素移行モデルにより解釈できますが、このモデルでは圧力変性は説明できず、温度と圧力、両変数による変性の熱力学式を使用すべきであることを示されています。続いて、圧力変性機構に対する二つの重要な研究成果、理論計算に基づくタンパク質内部への水の浸入説および圧力変性時の水和と間隙の体積変化の算出、について言及されています。

今回の高圧力研究に関する特集記事が、関連する様々な分野の熱測定・熱分析研究者や熱的研究に加えて高圧力研究にご興味を持たれている皆様方にとって研究の一助として多少なりお役に立てれば幸いです。最後になりましたが、ご多忙中にもかかわらず本特集における解説記事のご執筆を快くお引受けいただきました先生方、並びに原稿の査読作業にご対応いただきました査読者の方々に、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。

(徳島大学、「熱測定」前編集委員長 松木 均)