

化学熱学実験施設の誕生と現況

化学熱学実験施設長 菅 宏

1. 施設誕生の経緯

大阪大学理学部での熱測定の歴史を辿って行くと、仁田研究室にまで遡ることになる。当時、X線結晶学の分野で目ざましい活躍をされていた仁田勇教授は、構造研究と物性研究との結びつきの重要性に思いを至され、1934年、末永勝二博士を東京大学より迎えて低温熱容量測定を始められた。 NH_4Cl の λ 点、 KH_2PO_4 のキュリー点の顕著な重水素効果を見出されるなど、もしそのまゝ続けられれば世界をリードしうる研究が芽生えていたのである。不幸にして、同博士の夭折と第二次大戦の勃発により、この研究は中断された。

この研究は当時、蒸気圧測定装置を開発されて結晶の格子エネルギーの問題を扱っておられた関集三助教授によって継がれ、爾来、熱測定一筋の研究が開始された。電気と違って熱の伝達機構は多彩であり、その定量的制御と高精確度測定には永年にわたる失敗の経験と改良の蓄積が重ねられてきた。1959年、当時の永宮健夫教授らのご尽力で阪大に極低温実験室が発足したのがきっかけで、液体ヘリウムや水素の利用が可能となり、長年の夢であった断熱熱量計による第三法則エントロピーの実験的決定が可能となった。これを駆使して種々の相転移やガラス転移の現象に対して意欲的な研究が始められた。とくにガラス状態の研究で水や氷のガラス状態が実現され、またガラス性結晶やガラス性液晶の画期的発見となって結実した。あるいは $3\text{ }\mu\text{K}$ の測温分解能をもった高分解能熱容量測定による結晶の臨界現象の研究、 ^3He クライオスタットによる極低温域熱量計の開発、ボンベカロリメータを用いた燃焼熱測定など精力的研究が続けられ、その学問的業績に対して関集三教授は、日本化学会賞や学士院賞及び藤原賞を受賞された。国内外の研究者との共同研究も増え、もはや大学の一講座の枠内での成長が限界に達したとの判断から、施設の建設が計画されたのは1975年頃である。

当初は3部門の構想で計画が練られたが、1979年度概算要求で理学部重点事項に指定された時は不幸にして石油ショックの真只中であり、1部門に縮小して計画書を提出せざるを得ない状況であった。幸にも化学・高分子学両教室の全面的バックアップが得られ、また当時の日本熱測定学会会長から阪大総長宛の設置要望書が出されるなど、設置に向けての機運は急速に成熟した。その要望書には熱

測定討論会発祥の地に是非、このユニークな施設を作って日本の熱測定学界の中心とし、全国関連研究者の交流を図るセンターとすることが強く要望され、この趣旨に賛同する全国主要大学の研究代表者の署名が添えられていた。このように多数の人々の支援によって設置が認められたのである。

理学部東南端にある敷地に、延べ530m²の2階建が完成したのが1980年5月である（写真1）。これと平行して、施設で行なわれる研究計画の具体的議論が行なわれ、従来の研究成果を幹とし、これを広帯域に拡げることが考えられた。

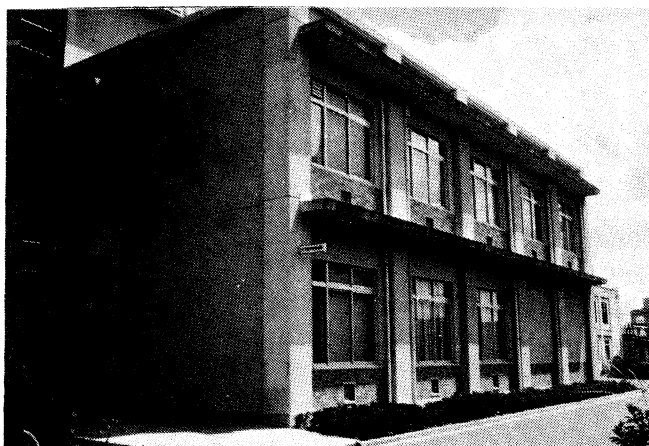


写真 1

- (1) 各種カロリメータの精・確度の改善、およびマイクロ化への研究。
- (2) 温度計較正法の改良。
- (3) 測定の自動化に関する研究。
- (4) 極低温、並びに高温・高圧など極端条件下での熱測定。

とくに熱量計のマイクロ化は、現代の熱測定に要請された課題の一つである。例えば、第三法則エントロピーの決定には、従来 20~30 g の試料を必要としたが、特性決定の行なわれた高純度試料を多量に調達することは一般に非常に困難である。微量試料で測定が可能になれば測定対象は飛躍的に拡がるので、周辺技術の改良を含めた研究が意欲的に進められている。

初年度特別設備費で³He-⁴He 希釈冷凍機、カルベ型高温、及び低温用マイクロ熱量計などが購入され、整備されてきた。希釈冷凍機は 6 mK まで冷却しうる連続低温生成装置で、写真 2 に示すように相当大がかりのものである。カルベ型マイクロ熱量計は μ W レベルの熱出力を、長時間にわたって安定に検出しうる高感度熱量計で、とくに低温用 (-180℃) は反応中間体のような準安定、ないしは不安

定物質の熱測定に適用しうるもので、新しい分野への開拓が期待されよう。

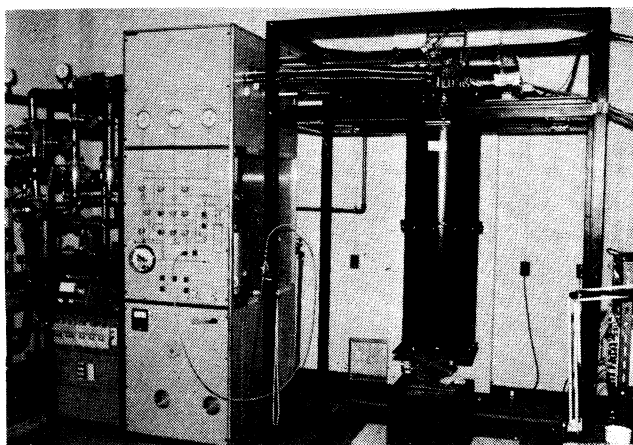


写真 2

2. 開設式典と諸外国からのメッセージ

施設の建物が完成し、諸設備の整備が一段落した1981年6月13日、施設のおひろめの意味で、その設立にお力添えを頂いた約60名の各界代表をお招きして、開設式典が理学部会議室において行なわれた。金森順次郎理学部長と山村雄一阪大総長（写真3）は挨拶の中で、本施設が関集三（名誉）教授を中心とする研究者集団の独自の装置の開発と、ガラス性結晶の発見などのユニークな業績に基づいて設置されたこと、大阪に芽生え育った研究がエネルギー危機に直面している世界の研究の前進に役立つものへ発展するようにとの期待が述べられた。千原秀昭施設長の沿革説明の後、本施設の生みの親である関集三名誉教授（写真4）より、関係者への謝意を含めた祝辞を頂いた。この中で、日本の化学熱学研究の歴史をふり返り、戦前には定着できなかったこの分野が、戦後の発展ののちに本施設の誕生を見るに至ったことの意義、開設が定年退官の時期と重なったことに伴う文部省との交渉の経緯、本施設が我国の内外の研究者に広く開かれた施設になるよう、また、伝統の中にこそ革新が生まれるのであり、個性ある研究者が自由な雰囲気の中で研究を進めて欲しいとの強い要望が述べられた。

最後に日本熱測定学会を代表して、会長の森本哲雄岡山大学理学部教授より、旧関研究室で展開された研究の特長、現代社会における精密熱測定の意義が述べられたあと、更に極限に挑む新たな研究の発展への期待、欧州で見られるような研究室間の良質の大型研究協力が本施設を中心に展開されるようにとの期待をこめて、祝辞が述べられた。



写真 3



写真 4

施設見学の後，理学部塩見記念室でさゝやかな祝賀会が開かれた。若槻哲雄前阪大総長の音頭で乾杯の後，関連研究領域を代表して長倉三郎分子科学研究所所長，元日本熱測定学会会長で本施設の設置要望書を提出された早大理工学部大塚良平教授，理学部化学系教室主任の中村晃教授より，それぞれ心のこもったお祝いと，暖かい励ましのスピーチを頂いた。同時に諸外国から届けられたメッセージも会場に掲示して披露された(10頁～12頁参照)。この他に，ソビエト化学熱力学部門を代表してモスクワ大学 V. P. Kolesov 教授，中国化学会熱測定部門を代表して科学院化学研究所胡日恒 (Hu Ri-heng) 教授，フランス熱測定学会を代表して CNRS 触媒研究所所長 P. C. Gravelle 教授からのメッセージ，関研究室と姉妹研究室の関係にあるスウェーデン・ルント大学 I. Wadsö 教授からの祝電

が届いている。

3. 共同研究の実態と外人来訪者

本施設を国内外に広く開かれたものとし、良質で大型の共同研究を進めるように、との多くの方々のアドバイスを受けて、次のような共同研究が行なわれつゝある。

(1) 施設が法制的にスタートした1979年4月下旬、学術振興会の招聘で阪大薬学部に滞在中のMax-Planck研究所W. Saenger教授が訪問され、構造解析から明らかとなった β -シクロデキストリン水和物Ⅰ型結晶における水分子の位置の乱れについてコメントを求められた。既に我々の研究室では、そのような乱れをもつ系の秩序化過程について豊富な経験を持っていたので、直ちに低温熱分析による研究を奨め、持参の試料について実験を行なった結果、 -46°C に相転移の存在を見出した。これは同教授の興味を強く惹き、直ちに共同で研究を続ける約束がなされ、その後、薬学部富田研究室との間で実質的な共同研究が進行した。その間、新たな水和物Ⅱ型結晶の存在を発見し、その構造解析が進められる一方で、熱測定による研究を平行して行なった。この問題は1983年に発足した特定研究「分子集合体の高次組織と機能」で取上げられることになり、詳細な研究が続けられている。

(2) 1980年7月、国際会議で来日した英国エグゼター大学A. J. Leadbetter教授は、中性子回折や準弾性散乱などの手段を用い、物質の構造と分子の運動状態の解析に顕著な業績を挙げているが、我々の研究に大きな興味を示し、共同研究を進める合意がなされた。その手始めに、我々が見出した六方晶氷の相転移現象につき、エントロピーより結論された陽子系秩序化の構造的研究を行なうため、グルノーブルのLaue-Langevin研究所を中心として、 D_2O 試料の中性子回折実験が行なわれている。また、熱容量測定から見出された β キノール・ H_2S 系の相転移、臨界挙動を伴う $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$ 結晶の同形転移も同教授の興味を惹き、準弾性散乱による動的構造の研究も平行して進められている。この間に、日英協力事業の一環として物性分野における両国間の共同研究を進めることが、学術振興会(JSPS)とScience and Engineering Research Council (SERC)

との間で議論され、SERC側代表として T. Stradling, A. J. Leadbetter 両教授が British Council の Richards 博士と共に実情調査のため本年 4 月、来日された。Leadbetter 教授は、既に我々との間で進められている Mini Anglo-Japan 共同研究が、このプロジェクトの一環に取り入れられるよう強く希望を表明している。我々も、それを希望して、ますます絆を強め合うことを願っている。

(3) 1981年 6 月、学術振興会の招きで京大工学部に滞在中の CNRS ボルドー大学固体化学研究所 A. Tressaud 教授が 2 度にわたって訪問され、cryolite 系化合物の転移現象に対する共通の興味から、共同研究の申入れがあった。ボルドーで合成、構造解析された試料を、大阪で熱測定を行なうという方式である。たゞし、これらフッ化物は固相反応でのみ合成可能であり、一回の合成量が限られるため、カロリメータのマイクロ化を図ってこれに対処することになった。このプロジェクトは順調に進行し、送られてきた試料の中から $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ 結晶の転移現象の研究がスタートしている。

1981年 9 月には同研究所所長 P. Hagenmuller 教授が訪問され、更に 11 月には CNRS 国際協力事業部長 W. Mercouroff 教授が訪問され、日仏間の共同研究を推進めるよう、強い要請があった。

(4) 1981年 12 月より 10 ヶ月、パリ南大学非晶質物質研究室の P. Figuière 博士が、日仏二国間協定の派遣研究員として滞在、チオフェン結晶の熱容量測定を行なうことになった。既に同研究室とは交流があり、同博士の訪日の形で共同研究がスタートすることになった。チオフェン結晶が安定相以外に準安定相を生成することは既に同研究室で見出されていたが、両相について詳細な熱容量測定を行ない、新たに相転移現象を見出した。また、安定及び準安定の最低温相が共にガラス転移現象を示すことを見出し、それぞれガラス性結晶の範疇に属することを発見した。これらの結果は、1984年 8 月、Hamilton(カナダ)で開催された IUPAC 化学熱力学会議で報告された。

(5) 米国ユタ大学 F. Lüty 教授は KCN-KBr 系に現われるガラス状態に興味を持ち、分光学的研究を進めていたが、1983年 10 月、書面で熱容量測定を中心とする共同研究を提案された。同大学 Crystal Growth Lab. で作られる単結晶を用い

て熱測定を大阪で行ない、分光学的研究で得られたミクロスコピックな知見との両面から、総括的に“ダイポールガラス”の静的、動的性質を理解しようとするものである。既に $K(CN)_{0.85}Br_{0.15}$ の組成をもつ試料の熱容量測定を行なった結果、これまでの解釈に誤りがあることを見出し、その結果は1984年8月Salt Lake City(米国)で開かれた“Defects in Insulating Crystals”国際会議で発表された。この研究はCNの更に希薄濃度の領域まで、当分続くものと期待される。

(6) Committee on Data for Science and Technology(CODATA)の推進的役割を果たしている米国ミシガン大学 E. F. Westrum, Jr. 教授のとりもつ縁で、中国化学会化学熱力学部門の責任者、中国科学院化学研究所胡日恒(Hu Ri-heng)教授との間で、交流が始められることになった。1982年4月、日中二国間協定に基づいて関名誉教授と菅が招待を受け、北京の同研究所、西安の西北大学を中心として講演、討論、見学を含めての訪問が実現した。中国側は若い科学者の派遣を強く希望され、我々は喜んで引受ける旨、約束が行なわれた。1983年11月には胡教授が学術振興会の招きで訪日され、19回熱測定討論会で特別講演をされた。この交流は、規模を次第に増大させ乍ら続くものと期待される。

(7) 国内では関学大理、通産省化学研究所、豊橋科技大、東大理などとの間に多面的な共同研究が実施されている。

過去5年間の外国からの来訪者のリストを以下に掲げる(13頁～15頁参照)。



The University of Michigan

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ANN ARBOR, MICHIGAN 48109

June 3, 1981

Professor Hideaki Chihara
and his colleagues
Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560, Japan

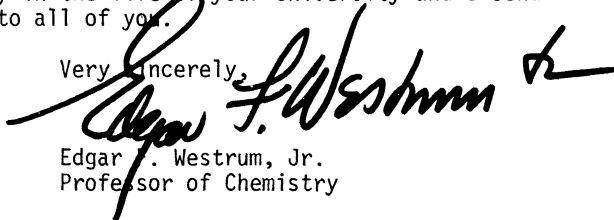
My dear colleagues in thermodynamic science!

I was delighted to learn in a recent letter from Professor Hiroshi Suga that the official opening of the newly established Chemical Thermodynamics Laboratory has been scheduled for June 13. I am sure that day will long stand as a landmark in Chemical Thermodynamic Science and I wish to send you my warm greetings of appreciation and friendship, and congratulations on your good fortune at having at your disposal a new facility such as this, in order to carry on the important work for which you have been renowned for several decades. I regret only that I cannot be there to shake your hands and tell you personally how delighted I am that thermodynamicists in Japan will have these beautiful new facilities to work with. From my visit last October I have many evidences of your kind hospitality and your superb scientific endeavors advancing the state of chemical thermodynamics and calorimetry. Moreover, I am happy to say that I have many colored photographs taken on my new Nikon F-#3 of the splendid new apparatus which had already been installed in the new building.

I note with great pleasure that ever since the days of Professor Isamu Nitta, continuing down through the important era of Professor Syuzo Seki, and continuing now through the current period highlighted by Professor Hiroshi Suga and Professor Chihara and their many colleagues and co-workers, and staff persons, that your institution has been justly renowned internationally for the imagination, the reliability, and the high accuracy of the work that you have accomplished. I am sure that with a new facility we can expect a renewed endeavor in the promotion of thermodynamic and calorimetric science to even higher levels and I commend you warmly on your record, and even more on the prospect for the future. Yes, you have earned new quarters, but never forget that you are also very, very fortunate in having a new building and new equipment which was a very significant contribution already at the time of my October, 1980 visit.

I am sure that this is a happy day in the life of your University and I send my greetings and congratulations to all of you.

Very sincerely,



Edgar A. Westrum, Jr.
Professor of Chemistry

EFWjr/mcb

UNIVERSITY OF BRISTOL

Professor D. H. Everett, M.B.E., F.R.S.
Leverhulme Professor of Physical Chemistry
Telephone: Bristol 24161 ext. 518
Secretary: ext. 509

Professor R. H. Ottewill, M.A., Ph.D.
Professor of Colloid Science
Head of Department of Physical Chemistry
Telephone: Bristol 24161 ext. 511
Secretary: ext. 511



DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY
SCHOOL OF CHEMISTRY
CANTOCK'S CLOSE
BRISTOL
BS8 1TS

1st June 1981

DHE/9610/CP

Professor H. Suga,
Faculty of Science,
Osaka University,
Toyonaka,
Osaka,
Japan.

Dear Professor Suga,

It gives me great pleasure as a past-President of the Faraday Division of the Royal Society of Chemistry, and on behalf of British workers in chemical thermodynamics, to send you and your colleagues warmest greetings on the occasion of the official opening of the Chemical Thermodynamics Laboratory of the Faculty of Science at Osaka University. This new laboratory with its extensive and excellent facilities will, I am sure, enable you to continue and expand the distinguished and careful thermodynamic studies for which the research group under Professor Seki and yourself already has an international reputation.

With all best wishes for the further success of the new laboratory.

Yours very sincerely,

Douglas Everett

Česká společnost chemická
ODBORNÁ SKUPINA CHEMICKÉ TERMODYNAMIKY
PRAHA

CZECHOSLOVAK CHEMICAL SOCIETY
SECTION OF CHEMICAL THERMODYNAMICS

Prague, May 22, 1981

Dear colleagues and friends:

It is a great pleasure to learn that a new scientific institution has been created to enhance human knowledge in one of the most important and promising disciplines - the chemical thermodynamics.

Your new Laboratory may boast of an excellent heritage - the work of predecessors. The results of the pioneering endeavour of Professors Seki and Suga and their collaborators are widely recognized in the world scientific community. You proved sooner and better than many others that if one wants to know more about the thermodynamic event, an adequate experimental tool must be acquired. You have succeeded in developing the right methods and in applying them to right objects in order to discern states and processes which had been indiscernible before. Professor Suga has been given the great task of promoting the scientific level of the Laboratory.

The whole Czechoslovak thermodynamic and calorimetric community send their best wishes to him and to all his present and future collaborators. We all are looking forward to a pleasant and fruitful scientific cooperation.



J. Biroš
Vice-chairman



E. Hála
Chairman

外 国 人 来 訪 者

来 訪 者	所 属	来 訪 期 間
Prof. M. H. Cohen	Department of Chemistry University of Chicago	April 26, 1979
Prof. W. Saenger	Max-Planck-Institut für experimentalle Medizin	April 28-29, 1979
Prof. E. N. Maslen	Director, Crystallography Institute, University of Western Australia	June 15, 1979
Prof. P. C. Gravelle	Institut de Recherche sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne	October 15, 1979
Prof. J. Billard	Université de Lille et College de France	July 1, 1980
Prof. J. A. Janik	Institute of Nuclear Physics Krakow	July 5, 1980
張树霖 教授	北京大学物理学系	July 5, 1980
何海平 教授	武漢大学生物学系	July 5, 1980
陳千寿 教授	北京大学電子物理	July 5, 1980
Prof.G.R.VanHecke	Department of Chemistry Harvey Mudd College California	July 5, 1980
Dr. C. Destrade	Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire	July 5, 1980
Dr. J. Prost	Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire	July 5, 1980
Prof. A. J. Leadbetter	Department of Chemistry University of Exeter	July 7, 1980

外 国 人 来 訪 者

来 訪 者	所 属	来 訪 期 間
Prof. E. F. Westrum, Jr.	Department of Chemistry University of Michigan	November 19, 1980
Prof. Tretyakov	Department of Chemistry Moscow State University	January 13, 1981
Prof. C. A. Angell	Department of Chemistry Purdue University	February 10-12, 1981
Prof. P. A. Pikin	Institute of Crystallography Moscow	May 28, 1981
Prof. A. Tressaud	Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux	June 10 and July 5, 1981
Prof. P. Hagenmuller	Directeur, Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux	September 5, 1981
Prof. W. Mercouroff	Directeur de Relations Exteneurs du CNRS	November 9, 1981
Prof. F. Karasz	Polymer Science and Engineering University of Massachusetts	November 30, 1981
Dr. P. Figuière	Laboratoire de Matériaux amorphes, Université Paris Sud, Orsay	December 8, 1981 } September 6, 1982
Dr. M. Klein	Division of Chemistry NRC, Ottawa	March 20, 1982
Prof. A. Weiss	Institut für physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt	April 20-27, 1982
Prof. K. Flatischler	CTH, Göteborg	June 2, 1982

外 国 人 来 訪 者

来 訪 者	所 属	来 訪 期 間
温文洋 教授	Department of Chemistry University of Clark, Worcester	September 10, 1982
Prof.W.Zielenkiewicz	Director Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences	September 25 and 28, 1982
王華馥 教授	天津大学物理学系	October 4, 1982
胡日恒 教授	中国科学院化学研究所	October 3 and 6, 1982
Prof. A. de Vries	Liquid Crystal Institute Kent State University	November. 21-23 1982
陳尚賢 博士	中国科学院化学研究所	April 8, 1983
Dr. M. Gunn	Rutherford Appleton Laboratory	April 13-14, 1983
Prof. G. Wunderlich	Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York	June 3, 1983
Prof. P. C. Gravelle	Institut de Recherche sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne	October 5, 1983
Prof. M. M. Labes	Department of Chemistry Temple University	December 10, 1983
Prof. P. Kofstad	Department of Chemistry University of Oslo	March 3, 1984
Prof. R. E. Bedford	Head, Heat and Thermometry NRC, Ottawa	March 7, 1984