

化学熱学実験施設の1984年度活動報告

化学熱学実験施設長 菅 宏

1. 第20回記念熱測定討論会の運営

この1年間を振り返って最も心に残る思い出は、第20回熱測定討論会を主宰したことである。我国の熱測定討論会は第1回が大阪大学松下講堂で行われたのが始まりで、20回目の成人式は是非、熱測定発祥の地でお世話願いたいとの幹事会からの強い要望で、我々のグループが中心となって記念行事の立案、運営に当たった。

その一つは外人招待講演者を迎えて記念ミクロシンポジウムを開催すること、一つは討論会の成果をなんらかの形で出版物にすることである。学会委員を中心として集めたアンケートの結果、シンポジウムテーマは“Development of Microcalorimetry”と決められた。申すまでもなくミクロ熱測定の開発は現代熱測定の中心課題の一つである。ミクロ熱測定という明瞭な定義はないし、そのイメージは研究者によって異なるが、要はより少量の試料でより確かな熱力学データを求めることであろう。必然的に熱流制御、温度測定技術など周辺技術の洗練化が要求されよう。新しい原理に基づく新しい装置の開発は、新しい分野の開拓に結びつくことは言うまでもない。記念行事の一つとして取り上げられた学会誌「熱測定」の特集号“熱測定への期待と提言”にも、このような要望が各界から寄せられていた。

既に数多くのミクロカロリメータを開発しているルント大学 I. Wadsö 教授、AC カロリメータによる臨界現象の研究で著名な MIT の C. W. Garland 教授、高圧カロリメトリーを開発した西独ボッフム大学 G. M. Schneider 教授を招待講演者と選び、準備が進められた。その他、一般招待講演者として米国ベル研究所 P. K. Gallagher 博士、エルサレム大学 S. Yariv 教授、静岡大佐藤太一教授、当施設俎徠道夫助教授、また記念講演者として関 集三、神戸博太郎両元学会会長が選ばれた。また、当討論会としては初めてのポスター形式を取り入れて討論時間をたっぷり取り、討論を主体とした総り多い集会を目指した。

プロシーディングについては編集顧問の一人である小沢丈夫博士を通じて Elsevier 社より申し入れがあり、Thermochimica Acta の一卷が特集号として提供されることになった。討論会会場の決定については多少の変遷があったが、大

阪工業大学より竣工なったばかりの記念講堂の提供の申し入れがあり、そのご厚意を受けることにした。また財政面については日本学術振興会、山田科学振興財団、吉田科学技術財団からのご配慮を頂き、窮屈な思いをすることなく運営することができた。このように数多くの人々のご厚意とご援助に支えられて、記念討論会は例年より1日多い11月13日～16日の4日間にわたって行なわれ、最終日がシンポジウムに当てられた。ブローケン英語で、時々日本語も飛び出すほほえましい光景も見られたが、活気ある討論が続けられ、予定の時間を超過することもしばしばあった。

15日夜に行なわれた懇親会ではIUPAC化学熱力学委員会を代表して Schneider 教授、ICTA を代表して Gallagher 会長からそれぞれ祝詞を頂き、また米国、英国、ソビエト、中国、チェコスロバキア、スウェーデンなどの各熱測定学会からのメッセージが披露され、国際的な色どりを添えた。豪華な絨毯を敷きつめた会



ポスターセッション風景

場での遅くまでの懇談で、秋の夜長を存分に楽しんだ。外人講演者は大変良い印象をもって帰って頂いた様子で、丁重な礼状が届けられている。

6件の特別講演、シンポジウム講演の裡の9件、一般講演から選ばれた27件の論文は予定通り、Thermochimica Acta 88巻の第1号として1985年6月に発行された。また、このシンポジウムを単にそれだけで終わらせることなく、当学会の研究課題の一つとして残してはというご提案を頂いたので、総合研究Aとして申請したところ、1985年度より発足することになったことを付け加えておきたい。

Schneider 教授は学術振興会招聘教授として討論会後も精力的に全国各地の熱測定関連研究室を訪問した。とくに阪大化学熱学実験施設に時限があることを知

ると、世界の熱測定センターの一つとしての高いアクティビティーを持続しうるように、その延長を懇請する手紙を IUPAC の日本側窓口である化学研究連絡委員会柴田委員長宛に出された。この手紙は同委員会物理化学部門委員の有志の形で、前施設長千原教授より文部省に届けられた。

2. 主な研究の歩み

1984度も後述のように、新しく開発された熱量計が始動しはじめた。約4年前から着手した気体圧使用の高圧下定圧熱量計が完成し、秩序氷 XI と六方晶氷 I_h の転移曲線の勾配の決定に用いられた。その他、蒸気凝縮用断熱カロリメータ、低温用カルベミクロカロリメータ、蒸気圧測定装置などが新たに開発され、それぞれ新しい現象の解明にその性能をフルに発揮することが期待される。

外国との共同研究も順調に進んでいる。英国 Rutherford Appleton 研究所 A. J. Leadbetter 教授との共同研究の一つとして進められていた氷 XI 相の中性子回折の予備実験が成功し、陽子配置の秩序化に伴って空間群が $Cmc2_1$ に変化することがわかった。また $(CH_3NH_3)_2SnCl_6$ 結晶の同形転移も詳しい中性子回折実験の結果、室温における NH_3 基の運動状態が明らかにされ、転移エントロピーの大きさと良く対応する乱れのモデルが導かれた。米国ユタ大学との共同研究として進められていた $KCN-KBr$ 固溶体系の熱測定では、予期通りにガラス転移現象が観測され、緩和挙動の定量的解析が続けられている。新たに始められた共同研究としては、次のものがある。

(1) Illinois 大学 D. N. Hendrickson 教授からの申し入れで、混合原子価錯体 $[Fe_3O(OAc)_6(py)_3](py)$ の秩序化に関する熱容量側定を行ない、 $Fe(III)$ イオン 2 個と $Fe(II)$ イオン 1 個で構成される 3 核クラスターにおける鉄イオン間の電子移動に由来するメスバウエースペクトルの変化とよく対応する相転移現象が見い出された。また、電子の移動に付随して溶媒分子の秩序化も同時に起ることが転移エントロピーの解析から推定された。電子が直接的に関与する新しい型の相転移として注目に値する。

(2) 米国 Harvey Mudd College の G. R. Van Hecke 教授は、1984年4月21日より7月6日まで滞在し、持参したディスコティック液晶 $C_{18}H_6(OCOC_7H_{15})_6$

の熱容量を測定した。この結果、少くとも3つの結晶相の存在が明らかにされたが、ディスコティック等方液体間の単純な挙動に較べ、結晶相間および結晶-ディスコティック相間の転移挙動は、試料の履歴に応じて非常に複雑な振舞いを示すことが明らかにされた。

(3) 中国科学院化学研究所の閻博士は同11月16日より12月17日まで滞在し、 $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{SnCl}_6$ 結晶の熱容量測定に従事した。かねがね阪大滞在の希望表明を行なっていて、カナダ留学の帰途に実現したわけである。1ヵ月の短期間ではあったが、熱容量測定およびその解析技術を迅速にマスターした。中国化学会熱力学部門との交流は深められ、菅は第2回中国熱測定討論会に招待され、また日本熱測定学会との間で合同シンポジウムを1986年秋に開催することに合意が得られた。これまでは個人レベルでの日中間の接触が、これを契機として両学会間の公式のお付き合いに発展したわけで、研究面での相互協力を通じて両国間の親善が深められることを期待している。

国内では阪大理・寺本明氏がシゾフィラン水溶液の、名大理・加藤慧氏が微生物体水溶液の、東大理・鈴木博之氏がTMPD結晶の、それぞれ熱測定を行なって、興味ある知見を得た。

昨年度1年間の外国からの来訪者のリストを以下に掲げる。

外国人来訪者

来 訪 者	所 属	来 訪 期 間
Dr. J. A. Richards	British Research Council Science Officer	April 9, 1984
鄧棠波 博士	Cavendish Laboratory Cambridge	April 21 and May 10, 1984
Prof. G. R. Van Hecke	Department of Chemistry Harvey Mudd College California	April 21~July6, 1984

Prof. A. J. Leadbetter	Rutherford Appleton Laboratory, Director, Oxfordshire	April 25~27, 1984
鄢和平 博士	武汉大学物理系	May 29, 1984
魏光普 博士	上海科学技术大学材料科学系	May 29, 1984
Prof. A. Navrotsky	Department of Chemistry Arizona State University	August 1, 1984
趙玟壽 教授	全南大学化学科, 光州	August 2, 1984
Dr. Z. Atik	Department of Chemistry Univer- sity of Science and Technology "Houary Boumediene" Algeria	August 24, 1984
Dr. R. W. Whitworth	Department of Physics University of Birmingham	September 5 ~ 6 , 1984
Prof. J. Wang	Department of Chemistry University of Utah, Salt Lake City	September 7, 1984
Prof. R. Pick	Department de Recherches Physiques, Universite Paris Six	September 11, 1984
Prof. G. M. Schneider	Abteilung für Chemie Ruhr-Universität Bochum	October 29~30 and November 3 ~16, 1984
Prof. C. W. Garland	Department of Chemistry MIT, Cambridge	November 9, 1984
Dr. P. K. Gallagher	AT & T Bell Laboratory Murray Hill	November 16, 1984
Prof. S. Yariv	Department of Chemistry The Hebrew University, Jerusalem	November 17, 1984
Prof. I. Wadsö	Chemical Center University of Lund, Sweden	November 17, 1984
Prof. H. W. Kammer	Department of Chemistry Technical University of Dresden	December 12, 1984
閻海科 博士	中国科学院化学研究所北京	November 9~ December 15, 1984

3. 化学熱学実験施設の研究スタッフ

昨年「阪大化学熱学レポート」を5分冊で発刊した際、No. 1で当施設の誕生と現況について報告したが、研究スタッフについては言及しなかった。レポートを配布後、幾人かの方々から御指摘をいただいたので、1985年10月1日現在の研究スタッフを以下に紹介し、合せて昨年度の人事異動を掲げる。

教授（併任）	菅 宏	（現施設長、物性物理化学講座）
教授（兼任）	千原 秀 昭	（前施設長、量子化学講座）
助教授（専任）	崎 山 稔	
助教授（専任）	徂 徠 道 夫	
助教授（兼任）	松 尾 隆 祐	（物性物理化学講座）
助 手（専任）	稲 葉 章	（カナダに留学中）
助 手（兼任）	小 國 正 晴	（物性物理化学講座）
講 師（兼任）	阿 竹 徹	（量子化学講座、1984年10月東工大工材研 助教授に転出）
助 手（兼任）	守 屋 慶 一	（物性物理化学講座、1984年11月岐阜大工学部 助手に転出）

4. 長期滞在来訪者の印象記

来訪者として長期間滞在し、共同研究を行なった方々に滞在印象記をお願いしたところ、快よく引き受けていただき、早速以下のような手紙を送って下さった滞在中のスナップ写真を添えて以下に再録する。

P. Figuière 博士

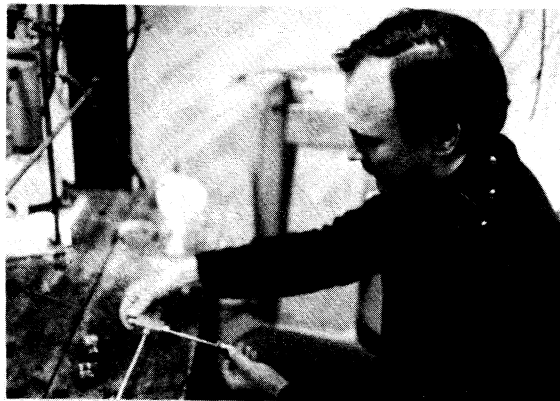
(1981年12月8日～1982年9月6日滞在)

Figuière博士はパリ南大学 Henri Szwarc 教授のもとで、豊富な高压技術を駆使しながら、無秩序系を有する固体の性質を研究されている。その Figuière 博士を当研究室(物性物理化学講座)に引き寄せた糸は我々が長年培ってきた熱容量測定の高精確度にある。本レポートにも紹介したように、チオフェン結晶はその簡単な分子構造にもかかわらず、非常に複雑な振舞を示す。その振舞に興味を持たれた同博士は、広い温度、圧力範囲に亘る種々の研究を重ねられ、さらに明確に理解することを目的の一つとして我々の研究室に来られたわけである。



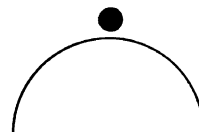
氏は夫人と2人の御子息を伴って来日された。私などが典型的に描く欧米人そのものの大男である。体力も充分で、我々が苦勞して運ぶデュワーも軽々と持ち運びされた。写真の一葉は京都北山への研究室ハイキングの時のスナップである。この時、持参するのを忘れた木炭に代わって、その場で大きな枯木から薪を準備された発想と怪力を思い出す。

他の写真一葉は氏の教えを受けて改良した高压容器を扱う Figuière 博士であるが、必要な時には徹夜実験もこなし、意欲的に研究された。研究の合間には、日本各地の探訪と日本製品の取得にも意欲的であった。沢山の催しと風景をカメラに収め、帰国される頃には京都、奈良などについては我々が教えを受けたほどである。大型のラジオカセットは大阪日本橋で手に入れ、計算機は外国輸出用の品をシャープ本社まで行って購入するという具合であった。



Figuièreさんと議論すると、時として強情に感じる場面に出合ったが、それは同博士の律義さ、厳格さの一面であろう。離日前には日本で知り合われた多くの人達をパーティに招かれた。御子息に対する躰^{しつけ}も相当厳しいように感じた。

(M. O.)



tél.

Orsay, le 25 septembre 1985

A Monsieur le Professeur H. SUGA

et

A Mes chers Amis

J'ai été très agréablement surpris de l'honneur que vous me faites en m'offrant de publier dans votre rapport de recherche annuel mes impressions sur le séjour de neuf mois que j'ai effectué dans votre pays avec ma famille.

Vous savez combien notre séjour a été agréable et toute la joie que nous avons éprouvée à travailler et à découvrir le Japon en votre compagnie.

Accueillis et hébergés par vos soins à la résidence du Campus de Toyonaka, mes deux garçons et leur mère ont pu apprendre à vous connaître. L'école les a initiés à votre mode de vie et de pensée. L'organisation des cours d'Ikebana et de fabrication de poupées japonaises traditionnelles ont permis à ma femme d'apprécier plus facilement les traditions chères à votre pays.

Si je parle de toutes ces activités para-scientifiques, c'est parce qu'elles m'ont permis de garder une plus grande liberté de mouvement pour accomplir le travail scientifique qui était le but de mon voyage. La qualité exceptionnelle de votre appareillage scientifique m'a permis de faire des mesures de chaleur spécifique d'une qualité remarquable, et ainsi de montrer l'existence aux environs de 40 K, d'un cristal vitreux sur chacune des séquences stable et métastable du thiophène solide.

La préparation de cette première étude nous a permis de mettre en évidence que la détermination de la phase II_2 de la séquence métastable était très sensible aux impuretés. L'ensemble de ce travail qui a requis un certain temps a été grandement facilité par l'emploi de votre calorimètre automatique, et par le fait que vous avez mis à ma disposition sans restriction aucune tous les moyens nécessaires pour effectuer ce travail.

La deuxième étude prévue qui était de déterminer la courbe de chaleur spécifique sous haute pression de chacune des séquences stable et métastable du thiophène a aussi été menée à bien. Malheureusement, le calorimètre adiabatique sous pression ne permet pas encore de travailler en dessous de 80 K. Toutefois la reproductibilité des résultats obtenus est telle que les courbes expérimentales sont parfaites.

Aussi mon vœu le plus cher est que vous puissiez toujours mettre à la disposition de la communauté scientifique les acquits qui vous ont permis de nous offrir des résultats scientifiques de la qualité de ceux, qui font de vous tous, les meilleurs calorimétristes de notre communauté de chercheurs.

Mes chers amis, je vous demanderais aussi de recevoir nos remerciements pour tous ceux qui ont contribué sur le plan matériel, telle la J.S.P.S. et International House, à rendre notre séjour agréable et veuillez croire que votre souvenir restera à jamais dans nos mémoires.

Très amicalement.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'P' followed by a long, sweeping horizontal stroke that curves upwards at the end.

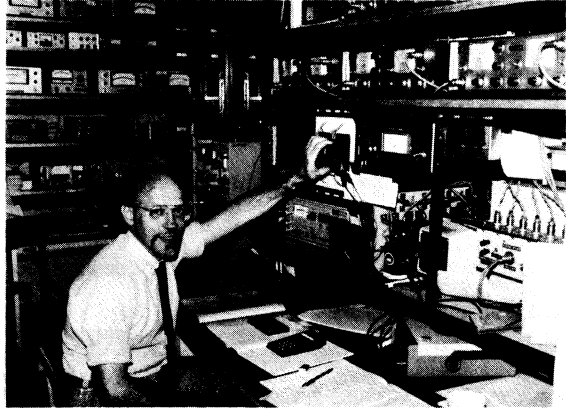
P. FIGUIERE

Maitre de Conférences

Gerald R. Van Hecke 教授

(1984年4月21日～7月6日滞在)

Van Hecke 教授は1939年生まれの中堅物理化学者で、1970年以来カリフォルニア州にある Harvey Mudd College で教育と研究に専念されている。主として二成分液体や混合液晶を研究対象とし、日頃から熱力学とは縁の深い方である。今回の当施設滞在はサバティカルによるもので、近年世界の注目を集めているディスコティック液晶の精密熱容量測定を目的としたものである。同教授とは既に4回もの液晶国際会議で御一緒に旧知の間柄だったので、今回の共同研究はまさに機が熟した結果と言える。

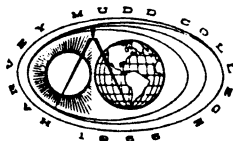


滞在中は、未だ独身の気軽さもあって精力的に測定を引き受け、一度は徹夜実験まで引き受けられた。趣味は写真とのことで、姫路城で出くわした黒沢明監督の「乱」のロケ風景や時代装束をさかんに望遠レンズで撮影されていたが、残念ながら結果は見せてもらっていない。米国人特有の気さくさで、昼食は学生共々生協を利用された。鯨カツがでたとき、これは何の肉だとの質問に学生達は困惑し、豚肉だと答えたために怪訝な様子でたいらげた由。捕鯨反対者ではないかとの配慮で嘘をついた訳だが、後でそうでないことがわかり大笑いとなったことがある。



写真は熱容量を測定中のスナップと、春の研究室ハイキング（芦屋ロックガーデン）の時のものである。前列右端の帽子をかぶった人が同教授である。

(M. So.)



HARVEY
MUDD
COLLEGE
CLAREMONT,
CALIFORNIA
91711

DEPARTMENT
OF
CHEMISTRY

714-621-8092

24 September 1985

Professor H. Suga
Chemical Thermodynamics Laboratory
Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560
Japan

Dear Professor Suga:

I am pleased and honored that you have asked me for my impressions of the Chemical Thermodynamics Laboratory based on my stay in your laboratories last year from April until July.

The division of the laboratory's efforts into the two groups, one involving calorimetry of reacting systems, or thermochemistry, and the other involving calorimetry of pure substances, is a good and practical division of labor. Both groups seem to have sufficient space and resources to carry out experiments of interest. The equipment available and experimentation done in the thermochemistry group is timely and quite excellent. The use of computers to monitor experimentation was particularly pleasing to see. During my stay I was more specifically concerned with calorimetry of a pure substance and my impressions are therefore most keen regarding the latter group. The adiabatic calorimetry equipment certainly has to be among the best in the world today and you should be justly proud. As I was leaving, the "computerizing" of all the adiabatic calorimeters was just beginning, which, when complete, will establish the laboratory, I am sure, among the premier calorimetry laboratories in the world.

I had many conversations with your colleagues on the problem of attracting students to pursue studies in thermodynamics and especially calorimetry. How to attract good students to this extremely important area of research is a global problem. Thermodynamics is the keystone of chemical science but one, alas, that does not seem very glamorous, particularly in light of laser spectroscopy, fourier transform NMR or any other of today's "exciting, popular" research fields. Though calorimetric studies may seem unexciting, the results of such studies are absolutely necessary for so many everyday chemical applications ranging from databases of heats of formation of substances to the understanding of heat capacity anomalies in crystals. However, the reputation of the laboratory and the attractiveness of its equipment should help immensely in attracting good students.

What is the rate of return on money invested on fundamental calorimetric measurements? Perhaps no answer to that question is entirely satisfactory but a good analogy to the question and answer would be to consider the building of a road. To build a road one needs building stones which here are calorimetric measurements. Even though the cost benefit of road in any direction is difficult to assess, the crucial question is how could it be built without the building stones?

With only a few first rate laboratories in the world concerned with the study of thermodynamics, it is very important that good international cooperation between such laboratories be possible. I for one certainly attest to the ready and willing cooperation of yourself and your colleagues in the Chemical Thermodynamics Laboratory of Osaka University with other workers in the field of calorimetry. Furthermore I look back on the time spent in your laboratories, even though it was short, as extremely productive scientifically and rewarding personally. I have only best wishes for the continued successes of the Laboratory in the years to come and I hope to continue cooperation on a personal basis.

Sincerely yours,



Gerald R. Van Hecke
Professor of Chemistry

GRV/ga

閻 海科 博士

(1984年11月9日～12月15日滞在)

閻 海科 (Yan Hai Ke) さんは北京の中国科学院化学研究所に勤め、胡 日恒 (Hu Ri-heng) 教授を長とするグループで研究する熱化学者である。閻さんは1984年10月に大阪で第20回記念熱測定討論会が開かれたとき、その期間をはさんで1ヵ月間日本に滞在された。来日する前の2ヵ年間はカナダで研究生を送り、中国への帰途に日本に立ち寄られた。熱測定討論会ではカナダで得た研究成果を発表し、また当研究室(物性物理化学講座)に滞在中に低温熱容量測定の実験をされた。その結果は今年の第21回熱測定討論会で共同研究の形で発表した。



第20回記念熱測定討論会の招待講演者のひとりであるスウェーデンの Wadsö 教授を出迎えたとき、既に来日していた閻さんも大阪国際空港に同行した。閻さんは空港の人混みの中で日本人と全く区別がつかないが、その中に思いもかけず閻さんを見つけた Wadsö 教授は、ほとんどホスト側の出迎えもそっちのけに大変な喜びようであった。閻さんは Lund 大学を訪問したことがあり、彼らは旧知の間柄であった。外国人同志の予期せぬ再会の場を設定することになったのは嬉しい経験であった。

閻さんには同じく化学者である夫人との間に2人のお嬢さんがいる。帰国後は新生中国の中堅研究者として多忙な日々を送っておられる由である。



写真は当研究室で熱容量測定の際、及び帰国時の新大阪駅でのスナップである。

(T. M.)

中国科学院化学研究所

INSTITUTE OF CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA
BEIJING, CHINA

Professor H. Suga
Chemical Thermodynamics Laboratory
Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560, Japan

Sept. 22, 1985

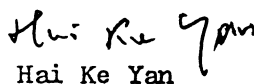
Dear Professor Suga and colleagues,

With great delight I learn that you are now editing the 6th issue of "research report of Chemical Thermodynamics Laboratory of Osaka University". This will be an important event for your laboratory, also, for the world thermodynamics and thermochemistry. On this occasion, I would like to extend my warmest congratulation to you on your great progress.

I felt very honoured by your kind invitation to visit your laboratory which is one of the advanced chemical thermodynamics laboratories in the world and do some low temperature research work with you in 1984. In addition to the hospitality I received during my stay in Osaka, I was impressed deeply by the quality of the works of your laboratory, especially the enthalpy relaxation method for investigation of the phase transitions of hexagonal ice and other glassy substances, using the excellent adiabatic calorimeters built in your laboratory. Indeed, seeing is believing. Your laboratory has certainly contributed much to the treasure house of world thermodynamics and thermochemistry. I am sure that under Professor Suga's direction, you will be able to get your further success.

Best regards to all of you.

Sincerely yours


Hai Ke Yan