

化学熱学実験施設の現況報告

化学熱学実験施設長 菅 宏

本年7月、リスボンで開かれたIUPAC化学熱力学国際会議で、見知らぬ科学者から「菅教授！いつも阪大化学熱学レポートをお送り頂き有難うございます。残念乍ら日本語はわかりませんが、論文集の方は興味をもって読んでおります」と声をかけられて驚いた。海外送付先リストの一つの研究室の若い方であろう。大変光栄に思い、レポートを続ける勇気が湧いた。そして今年も次号を書く時期を迎えた。

施設発足以来、7年が過ぎている。この間、種々の新しい熱量計が次々に開発され、それぞれの目的に従って研究に使われてきた。昔は熱測定と言えば、重労働の代名詞のように思われたが、交流ブリッジやパーソナルコンピュータの普及により、殆どどの部分が精度・確度を落とすことなく自動化しうるようになり、必然的に労力が減ってきた。そういう意味で少しは余裕が出てきたというべきか、その余力を使って今年度から総合研究のお世話をさせて頂くことになった。

1. 総合研究「マイクロカロリメトリーの開発」研究会

日本熱測定学会は現在800名に及ぶ会員を擁する大世帯となり、種々の目的に従って様々な対象の熱測定が行われている。例年秋に行われる討論会で100件近くの研究発表がなされるが、用いられる熱量計もその目的に応じて全て異なる。物理化学の一部門で、これほど多種多様の装置が用いられる分野は他にないであろう。しかし、測定技法に共通の部分もかなり多く、また良質のデータをより少量の試料でという共通の願いもある。例えば、低温断熱熱量計を用いて純物質の第三法則エントロピーを決定するには、伝統的に20～30 gの多量の試料が用いられてきた。データの高い確度はこの試料量に依存してきたと言ってもよい。しかし、特性評価のよく行われた試料を大量に作成することは、一般に並大抵の作業ではない。試料容器をマイクロ化するには必然的に周辺技術、例えば熱流制御技術や測温技術などを並行して洗練化する必要がある。このような共通部分の認識とマイクロ化への努力、それによる測定対象の拡大を目指した研究会が、昭和61年1月30日(木)～31日(金)にわたり大阪ガーデンパレスにおいて行われた。そのプログラムは次の通りである。

「マイクロカロリメトリーの開発」研究会プログラム

1月30日(木)

1. (9:30- 9:40) 挨拶 菅 宏 (班長)
2. (9:40-10:05) 熱分析における 2, 3 の問題点
斎藤安俊・阿竹 徹 (東工大・工材研)
3. (10:05-10:30) n -アルカンおよび関連鎖状化合物の相転移挙動
高見沢徹一郎 (九大・工)
4. (10:30-10:55) 生物用低温マイクロ走査熱量計の試作
藤田暉通・布村和子 (東大・応微研)・加藤良三 (真空理工)
5. (11:15-11:40) 溶液の C_p 測定用フロー型熱量計
小川秀生・村上幸夫 (阪市大・理)
6. (11:40-12:05) 溶液用微量熱量計のマイクロ化
高木定夫・木村隆良 (近大・理工)
7. (13:20-13:45) DSCによる熱容量および融解熱・転移熱測定の精度・確度
小沢丈夫 (電総研)
8. (13:45-14:10) 地球科学における微量試料の熱容量測定
芦田利文・久米昭一 (阪大・教養)
9. (14:10-14:35) 双子伝導型微量蒸発熱熱量計の開発
長友道夫・草野一仁 (宮崎大・工)
10. (14:35-15:00) 熱交換型熱量計のマイクロ化の研究
中西正城・藤枝修子 (お茶の水大・理)
11. (15:20-15:45) 極低温マイクロ熱容量測定
村川恵美・若松富夫・中野元裕・徂徠道夫・菅 宏 (阪大理・化学熱学)
12. (15:45-16:10) 熱容量測定の高温化およびマイクロ化
稲場秀明 (名大・工)
13. (16:10-16:35) 薄い試料の熱拡散率測定
八田一郎 (名大・工)・加藤良三・前園明一 (真空理工)
14. (16:35-17:00) ミクロ熱測定によるトリチウム定量法の確立
高橋洋一 (東大・工)

1月31日(金)

15. (9:30- 9:55) 固体表面の均一性と吸着性
森本哲雄 (岡山大・理)
16. (9:55-10:20) 少試料断熱型熱量計の開発
溝田忠人 (山口大・工)
17. (10:20-10:45) ミクロ断熱型熱量計の開発
松尾隆祐・菅 宏 (阪大・理)
18. (11:05-11:30) フロー型熱量計のミクロ化と生体関連物質の研究
影本彰弘 (阪工大)
19. (11:30-11:55) 蛋白質間相互作用研究用ミクロフロー熱量計の開発
高橋克忠・深田はるみ (阪府大・農)
20. (13:10-13:35) 落下型熱量計による金属硫化物の高温熱測定
板垣乙未生 (東北大・選鉱研)
21. (13:35-14:00) 精密ミクロ定容燃焼カロリーメーターの開発
崎山 稔 (阪大理・化学熱学)
22. (14:00-14:25) 硫化チタン固溶体の燃焼カロリーメトリー
脇原将孝・谷口雅男 (東工大・工)
23. (14:45-15:10) 走査式熱量計のミクロ化と長鎖化合物の相転移
柴崎芳夫 (埼大・理)
24. (15:10-15:35) 蛋白質の熱転移 ―走査型熱量計のミクロ化―
上平初穂 (織高研)



この裡、我々のグループから講演11、17及び21の3件が発表され、それぞれ注目を惹いた。熱量計のマイクロ化は当施設発足以来の主要テーマの一つであり、これが着実に前進したことは大きな喜びである。熱測定学会会員以外に、地球科学的物質の熱測定に携わっておられる方々にも班員として加わって頂き、境界領域研究者との交流も図ったつもりである。この研究会は3年間続けられるので今後の成長が楽しみであり、ゆくゆくはこの課題の国際シンポジウムにまで発展する可能性があると思われる。

2. 日中合同熱測定シンポジウムの計画

一昨年、第2回中国熱測定討論会に招待された際に申入れた日中合同熱測定シンポジウムSino-Japanese Symposium on Calorimetry and Thermal Analysisが、本年11月4日～7日、中国杭州浙江大学にて開催される運びとなった。日本熱測定学会からの依頼で菅が日本側組織委員長となり、中国側代表Wen-Hsing Yen教授と折衝を重ねた結果実現したもので、中国化学会熱力学部門及び日本熱測定学会共催の形で行われる。両国から約30件ずつの論文が提出され、口頭およびポスター発表の形で4日間のシンポジウムが美しい西湖のそばで行われる予定である。また、Elsevier社の申し入れもあり、ここで発表された論文の一部はThermochimica Actaの特集号として刊行されることになっている。これは日中両学会の公式行事の第一歩であり、継続して2回目は日本で行われるものと期待される。

3. 主な研究の歩み

1985年度も後述の研究紹介に載せられた諸テーマで研究が進められてきた。昨年の研究成果を見渡して先ず気が付くことは、Coシッフ塩基錯体- O_2 系、 $La(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ 系など、熱量測定以外に解離圧測定や相図研究などの熱力学的研究にまで領域が拡大されたことであろう。

マイクロ低温熱容量計も順調に作動しており、ボルドー固体化学研究所で合成された貴重なフッ化物結晶の熱容量測定に用いられ、その成果が刊行されるに至っている。スエーデンのルント大学で合成されたバレリン試料は1 g 数十万円もするが、その熱容量測定も一応の完結をみた。

昨年完成したマイクロ燃焼熱量計も作動を始めており、これまで測定されることがないベンゼン系多環炭化水素の燃焼熱測定が行われた。化学結合の種々のエネルギースキームに基づいた共鳴エネルギーの算出が行われている。また、マイクロ燃焼熱測定の共同研究がシカゴ太学P.E.Eaton教授、東大理三津橋氏などの間でスタートしている。

米国イリノイ大学との共同研究として進められているスピנקロスオーバー錯体や混合原子価錯体の熱力学的研究も一段と拍車がかかっている。Hendrickson教授は日本学術振興会の招きで今秋来日の予定である。米国ユタ大学Luty教授との共同研究もRbCN結晶の凍結現象の解析で一段落し、次の新しいテーマへと

発展しつつある。

昨年の本レポートで紹介した高圧下定圧熱容量計の完成は国際会議でも反響を呼び、早速カナダ国立科学研究所 (National Research Council) からの共同研究申し入れがあり、P. Handa博士が来年早々から6ヶ月間滞在される予定である。

昨年の来訪者の中で、Carnegie-Mellon大学のJ. F. Nagle教授をお迎えした喜びは大きい。同教授はノーベル化学賞を受賞されたOnsager教授の高弟で、氷の残余エントロピーの近似計算を高めたことで著名である。Nagle教授とは $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の相転移に関して共著の論文があり、1972年以来の古いお付き合いである。水素結合に対する共通の関心から“Relevance of Studies on Hydrogen Bonded Crystals to Biology”の講演をして頂き、興味深く聴くことができた。

4. 人事

昨年5月21日、古稀を迎えられた関集三名誉施設長は同年11月、日本学士院会員に選出された。この2つの慶事を記念して、関先生に捧げる論文集がThermochimica Actaの一冊を使って計画され、この分野の世界の著名科学者、友人、弟子より27篇に及ぶ論文の寄稿を頂いた。本年末、または来年初頭に刊行される予定である。この特集号の実現のために2度も足を運んで下さったElsevier社のA. B. Dempster博士、この計画を強力に推進して下さい同誌編集委員長W. W. Wendlandt教授に、この場をお借りして御礼申し上げる次第である。

施設の専任職員に異動があったので、以下に紹介する。

助手 稲葉 章 量子化学講座に配置換え

助手 長野八久 新任