



研究室紹介

## 化学熱学実験施設の誕生と現況

菅

宏\*

熱力学は今日でも物理化学体系の中樞を貫くハイウェーであるに拘らず、もはや完成された過去の学問であって我々とは無縁のものであるとの誤った印象をもつ人が多い。最近の華々しい量子化学の発展や微視的現象を捉える魅力的な実験手段の開発にとにかく押されがちで、古くから確立されていた熱測定は我国では殆んど系統的、組織的研究がなかったといっても過言ではない。なにしろ熱量計の歴史は200年を越えている。エネルギーやエントロピー収支の議論を抜きにして、化学変化も相変化も理解できないことは明らかであるが、その大部分は外国のデータに頼ってきたのである。

理学部物性物理化学講座は御承知のように、熱測定一筋に打込んできた研究室である。電気と違って熱の伝達機構は多彩であり、その制御と高精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、液体水素やヘリウムの寒剤を利用しうようになってからは、本格的な断熱型熱量計を用いた低温熱容量、第三法則エントロピーの実験的決定が可能となり、これを駆使して種々の相変化現象の研究が意欲的に行われ始めた。とくに研究室の総力を挙げたガラス状態の研究で水や氷のガラス状態(熱力学的非平衡状態)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3μKの測温分解能をもった高分解能熱測定による結晶の臨界現象の研究、<sup>3</sup>Heクライオスタットを用いた極低温域熱量計の開発、回転式ボンベカロリメータを用いた燃焼熱測定による分子の歪み(または安定化)エネルギーの研究など、精力的な熱測定がつづけられた。その成果は200編を越す論文となって結実し、それに対して関集三教授は日本化学会賞や学士院賞を受賞された。国内外の研究室との協同研究も多数にのぼり、もはや大学の一講座と

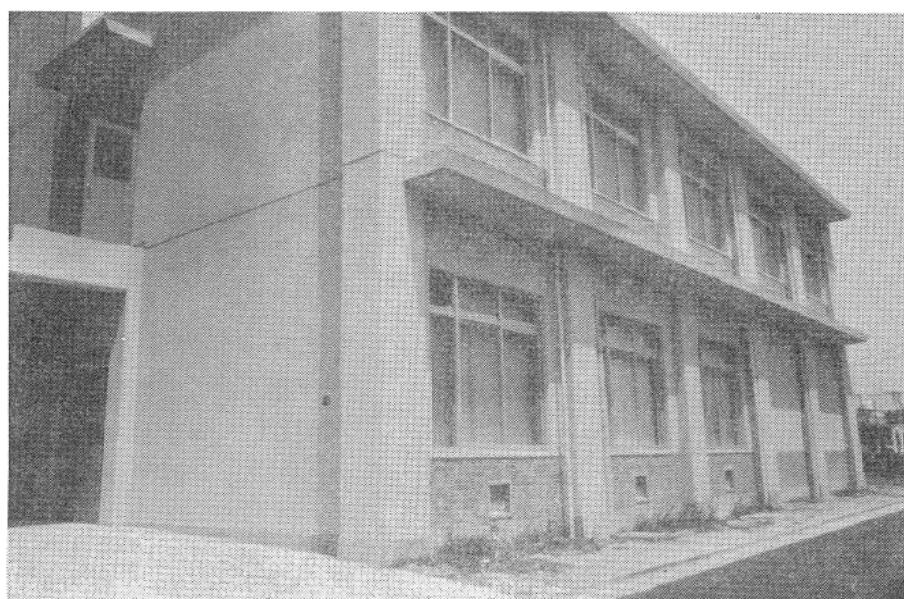


写真 1

\* 菅 宏 (Hiroshi SUGA), 大阪大学, 理学部教授, 化学科, 理博, 固体熱物性

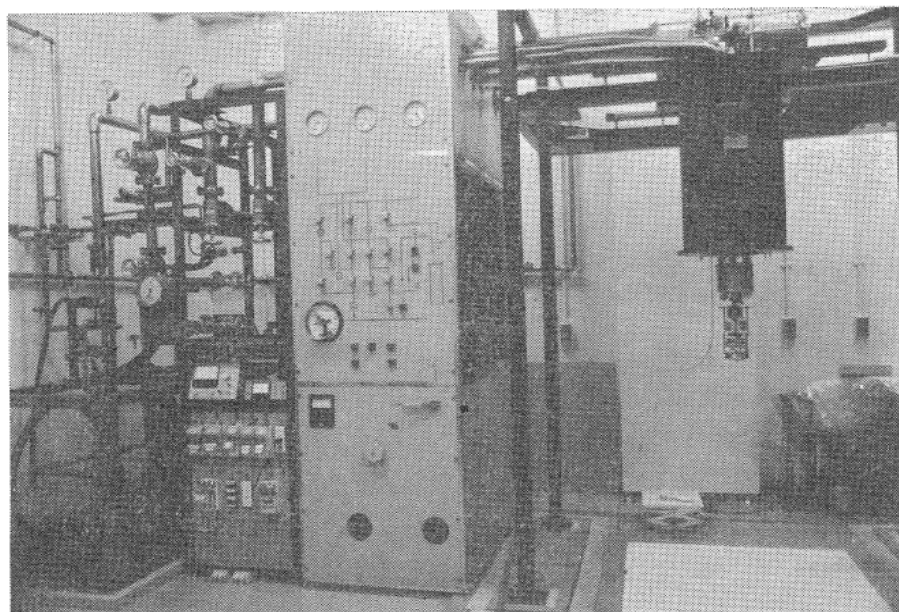


写真 2

しての枠内での成長が限界に達したとの判断から、関教授が化学熱学実験施設の建設を志されたのは数年前である。

当初は三部門の構想で計画が練られたが、昭和54年度の概算要求で理学部重点事項に指定された時は、不幸にも石油ショックの真只中であり、一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。幸いにも化学・高分子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大塚良平教授から阪大総長あて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設置し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そえられていた。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530m<sup>2</sup>の2階建てが完成したのは昨年5月である。これと平行して施設で行われる研究計画の具体的議論が行われた。従来の研究成果を幹とし、これを通常条件以外の広帯域に拡げることと考えて、(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)温度計校正法の改良。(3)測定の自動化に関する研究。(4)極低温での熱測定。

(5)高温・高圧での熱測定。などが考えられた。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1つである。例えば、第三法則エントロピーの決定には、従来20~30gの試料を必要としたが、特性決定の行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。これを数gの試料で可能にするよう、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<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He希釈冷凍機、カルベ型高・低温用マイクロ熱量計、などが購入され、現在整備中である。希釈冷凍機は6mKまで冷却しうる連続低温生成装置で、写真に示すように相当大がかりなものである。既に<sup>3</sup>He吸着型クライオスタットを開発して0.3Kまでの熱容量測定技術は習得していたので、その経験を生かして測定温度を一挙に2桁下げようとするものである。装置の主要部分の製作は終り、昨年7月に行われた試運転の結果で6.7mKまで下げることに成功したので、我々としては低温に新しい世界を迎えたことになる。

カルベ型マイクロ熱量計はμW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°C)は従来行ってきた安定化合物だけでなく、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も適用しうることが期待される。高温用(1000°C)

のものは投下型熱量計として物質のエンタルピー差の決定にも用いるよう設計されている。上記プロジェクトは、どの一つをとってみても、その開発に多くの困難が待っており、10年の時限立法の枠内でどこまで達成されるかは、やってみる以外にない。

この施設には資料室が設けられていて、国内外の熱力学データの蒐集、整備を図ることになっており、モスクワ大学 Kolesov 博士から寄贈されたソビエト科学アカデミー編纂の熱データ集10冊が既に並べられている。勿論、その他のデータ集も順を追って整備する予定であり、将来は国内におけるデータセンターとしての役割、国際協力の窓口としての機能をもたせることを期待している。

欧米における化学熱学的研究は、文明を切り開く必要性から18世紀より始まったのに対し、我

国では明治以来、一つの完成された科学・技術としての導入に急で独自の発展や開発が少なかったため、その基礎となる化学熱学が定着しなかったものと考えられる。現在でも先進各国には熱測定センターが設けられていて、長い伝統に培われた技術の改良、洗煉化が行われ、その継承によって研究が活発に進められてきた。我国でも遅ればせながらこの種の研究の必要性が認識され始め、熱測定学会を中心として研究が活発になり始めた段階である。およそ、科学の発展にとって伝統と継承は大切なことである。我々は関先生が折角置き土産として残して下さった太い根をくさらせることなく大切に育て上げ、大きく開花させることが最大の願いである。物性物理化学講座と研究面での密接な連携のもとに教官、学生が心を合わせて新しい施設作りにいそしんでいる現状である。



## 限りある資源を大切に…… の姿勢を守るDNT

現在は、「鉄の文明」と評され、今日の世界から鉄を無くしたら、恐らく一切の文化は終息するだろうといわれています。

DNTは、創立の礎となった重防食塗料「ズボイド」を通じて既に半世紀近く私たちの大切な鉄を守りつづけてきました。

そして、これからもDNTはズボイドを生みだした重防食技術をベースに、独自の技術開発を進め、さらに、海外の優れた技術と協力しあって、より優秀な重防食システムとして結合させ、限りある資源を守りつづけていきます。

●創造と調和をめざす●

**DNT**  
大日本塗料

●大阪市此花区西九条2-1-124  
〒554 ☎(06)461-5371(大代)

●東京都千代田区丸の内3-3-1  
〒100 ☎(03)216-1861(大代)