

1. 緒言

Nernstが熱定理を提唱して今日の第三法則の基礎を築き、またLindemann, Euckenらと共にいわゆるNernst型断熱熱量計を開発して低温カロリメトリーに新しい分野を開拓して以来、既に60年以上の歳月が流れている。この間、低温熱容量の測定は物理学、化学、化学工学の広い分野で基本的に重要なデータを提供するものとして大きな進歩を遂げてきた。熱容量を代表とする熱力学データは基本的には全ての分子運動、分子間力に関する情報を含んでいて、いわば積分型情報とでも呼ぶべき性格のものである。その成分への分離の困難性のため、多くの物理学者は分離が比較的容易に行える極低温領域のみに測定を限る傾向がある。他方、物性測定乃至は化学熱力学的立場からは全ての温度域が興味の対象となり、広範な温度領域での測定が可能のように開発が進められている。

第三法則の検証という歴史的使命が課せられたため、低温カロリメトリーは多くの物性測定のなかでも特に高い精度と確度の要求される分野であり、エネルギーの絶対測定に加えて温度の絶対測定が必要となる点が多くの反応系カロリメトリーと異なる点であろう。従って、熱容量データの確度は熱力学的絶対温度目盛の実現の確度と深い係わり合いを持つわけで、熱容量のような一次微分量ではその重要性は幾分か緩和されるとは言っても、現在の熱容量データの確度は恐らく国際実用温度目盛の不確定さによって制限されるものと考えられる。

カロリメトリー<sup>1)</sup>は古くて新しい学問分野である。装置の改良と共に絶えず前進をつづけ、精度の向上に伴って次々と新しい領域を開拓し乍ら決して止まるところを知らない。本稿は65年に及ぶ低温カロリメトリーの発展の跡を辿ると共に最近の動向を示して、今後我々の進むべき道の模索の一助としたい。

2. 初期のカロリメトリー

今日、低温カロリメトリーの分野で最も多く用いられているのはNernstの開発した真空断熱型熱量計であるが、実際に真空を断熱に利用することを思い付いたのはイギ

菅 宏\*

リスのDewarである。彼はいわゆるDewar瓶を発明し、それを用いて水素液化に始めて成功しているが、それより約20年前に真空を用いた熱量計を報告しており、真空による断熱性の高いことを認めている。しかし、彼は多くの物性測定に興味をもちすぎ、また最終目標にしていたヘリウムの液化がLeiden大学でKamerlingh Onnesの手によって成功したことが報告されると、急速に低温研究に意欲を失って他の分野に移ったのである。これに較べるとNernst, Eucken, Clusiusらのドイツ学派は低温カロリメトリーに焦点を絞り、集中的に研究を進めて膨大な数の論文を報告した。しかし、のちにSimonがイギリスに移り、Lindemannらと共にOxford大学にClarendon研究所を設立して、これが極低温研究の1つのメッカとなった歴史的背景には、Dewarの偉大な足跡があったことを忘れることはできないであろう。

この頃に用いられた熱量計の1つとしてKamerlingh OnnesとKeesomが開発した装置を図1に示そう。既知量の電気エネルギーを試料に供給し、それに基づく温度上昇を測定して熱容量を求めるという方式はW. Gaede(1902)によって導入されたが、この方式はこの頃には定着したものとなっている。内側に温度計とヒーターとを別々に巻いた試料片

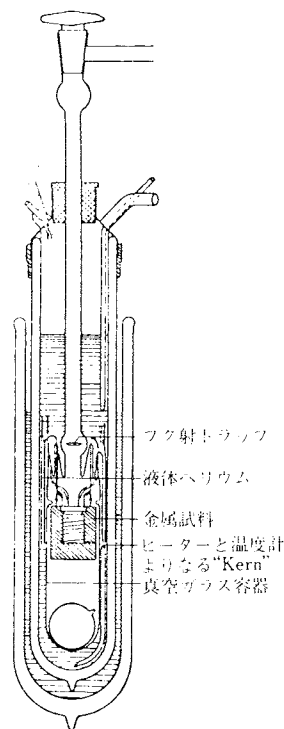


図1 Kamerlingh OnnesとKeesom(1914)が金属試料に対して用いた初期のカロリメータ

\* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町1-1

Hiroshi Suga: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

が“Kern”として試料金属にねじ込まれており、今日のヒーター・温度計組合せ方式の原型ができてしまっている。この頃のものとは殆んど“じゃぶづけ（immersion）”型が多く、従って真空ジャケット壁の温度が冷媒の沸点であるという等温壁式のものが多い。Leiden 大学ではこれらの装置を駆使して超伝導転移、液体ヘリウムの超流動転移に伴う異常熱容量の測定が行われ、また金属の電子熱容量項の存在を実験的に決定した業績は大きい。

Nernst は極低温領域だけでなく熱容量測定を室温まで拡張することを考えたので、これまでのように試料容器を真空ジャケットに直接むき出しにせず、温度制御された断熱ジャケットで囲むことを考えたのである。Nernst のもとに学び、のちにOxfordに移ったSimonの装置を図2に示そう。銅製試料容器のまわりは銅製の断熱ジャケット及び上部からは鉛製ブロックで囲まれており、示差熱電対を用いて試料温度と同じになるように制御されている。全体が金属で作られているのはLeiden 大学と対照的であり、この特長はClarendon 研究所の伝統の一つとなっている。最近のように装置が高性能化してくるとその構造が複雑化することは避けられないが、金属製ではその点コンパクトに組み上げられる利点がある。

Simon は興味深い測定結果をいくつか見出しており、今日の物性研究の基礎を築き上げる上に果たした役割は高く評価されよう。その1つは、ハロゲン化アンモニウム結晶における転移現象の発見である。これは熱容量曲線の形から転移と名付けられたが、これらの実験事実は後になってEhrenfestの転移の分類に関する仕事につながっている。実際には後述のように、この相転移には潜熱部分が含まれていることが明らかにされたが、いずれにしてもその後の統計力学の分野に協同現象の概念を導入せしめるきっかけになった重要な発見である。

いま1つの業績は物質のガラス状態に関する実験的研究であろう。当時、アメリカのLewis とGibson(1920)らが行なったグリセリンに対する実験を更に低温まで拡張して、これらのガラス状態が第三法則に従わないことを決定的なものとすると共に、今日、ガラス転移現象と

呼ばれる熱容量ジャンプが緩和現象としての性格をもつことを示唆した点は大きな貢献であろう。NH<sub>4</sub>Cl 結晶とグリセリンの熱容量曲線は多くの物理化学の教科書に引用されていて、あまりにも有名である。

これまでの熱量計は“じゃぶづけ”型のものであったが、真空容器中に冷媒用の金属槽を設け、冷媒を減圧することによって測定を更に低温域まで拡張することを考え出したのはKeesomに学んだClusiusである。彼はHarteckと協同して、液体水素の減圧により10 Kまでの測定を行える熱量計を1928年に発表している。また、冷媒槽の下に温度制御した金属ブロックを設け、室温からの各種導線はこれと熱接触させて熱もれを喰い止める“tempering”の方法を開発して、今日の熱量計の原型とも言うべき姿を完成させている。この頃の温度測定は金属線の抵抗を測定する抵抗温度計が用いられ、再現性がありしかも感度よく変化する金属線が開発された。鉛、磷青銅、銅、白金などが最もよく用いられた抵抗線である。

Clusius はメタン、窒素、ハロゲン化水素など構造の簡単な分子性結晶の熱容量測定を行なって第三法則の検証に力を尽している。窒素についての測定例を図3に示そう。

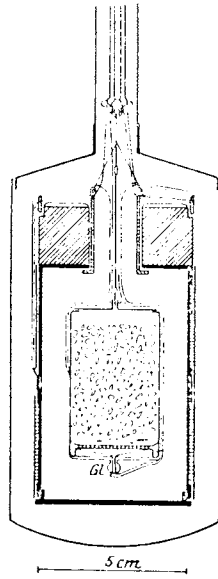


図2 F. Simon(1922)が用いた総金属製カロリメータ

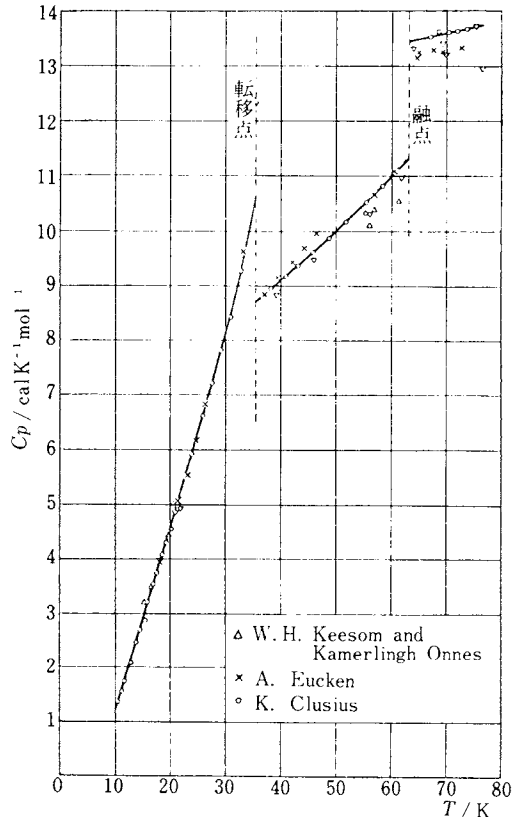


図3 窒素の熱容量測定

これらの業績はSchäferらによって引継がれ活発に研究が進められていたが、第2次大戦後はこの方面での研究が殆んど停止したまま再開されていないのは淋しい。

Nernst一派が本格的に熱容量測定を始めたのが1910年頃とすれば、それより約10年遅れてアメリカでも低温カロリメトリーがスタートしている。初期の頃はParks, Gibson, Latimerら、更にやや遅れてGiauqueが研究を開始している。とりわけGiauqueは第三法則の検証のため、それ迄の熱容量データの精度を大きく飛躍させ、また断熱消磁法が極低温の生成に有効であることを理論的に予言し、自らの手で実験的に証明して低温研究の領域を広く拡張することを可能とした業績は極めて高く評価されよう。また、石油化学の開発のため、アメリカ鉱山局を中心とするHuffman一派の炭化水素に関する熱力学的研究は、最も組織的、系統的に行われた研究の1つに数えられよう。

Giauqueの開発した熱量計<sup>2)</sup>は図4に示す如く、熱容量の大きな肉厚の断熱ジャケットで試料容器が囲まれているのが特長である。断熱型熱量計では外界と試料系との熱交換の大小が結果の精度を左右することは言を俟たないが、これを実際に行うには絶えず示差熱電対の出力を監視して、それが零になるよう常に断熱ジャケットの電流を制御せねばならない。この困難な操作を行うよりは寧ろ1回の測定中、その断熱ジャケットの温度を一定に保ち、その為にする熱交換に対してはNewtonの冷却則を用いて厳密に補正を行おうとするのがこの熱量計の特長であって、等温壁型の変形と言えよう。断熱ジャケットが熱容量の大きな肉厚の金属で作られているのはこの為である。熱容量測定の実例を図の右に示す。温度 $T$ の試料容器と $T_j$ の断熱ジャケットの間の熱交換はNewton則<sup>3)</sup>を使って

$$dT/dt = -\beta + \alpha(T_j - T) \quad (1)$$

と書かれる。 $\beta$ は供給される電気エネルギー $E$ と試料容器の熱容量との比を示す定数、 $\alpha$ は熱交換に対するNewton冷却則の係数 $B_N$ と熱容量との比を示す定数である。これを使うと系の平均熱容量は

$$\frac{dH}{dT} = \frac{E}{T_2 - T_1} \frac{\sinh \alpha\tau}{\alpha\tau} \quad (2)$$

と決定される。 $\tau$ は加熱時間の $1/2$ である。この方式では断熱制御は行わないで済む反面、試料温度を丹念に精度よく追跡することが要求される。これはその後、Stout一派によって引継がれているが、断熱制御が容易となった現在ではあまり用いられていない。

Giauque一派は $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ など極めて数多くの化合物について熱力学的エントロピーを決定し、これを分光学的エントロピーと比較することによ

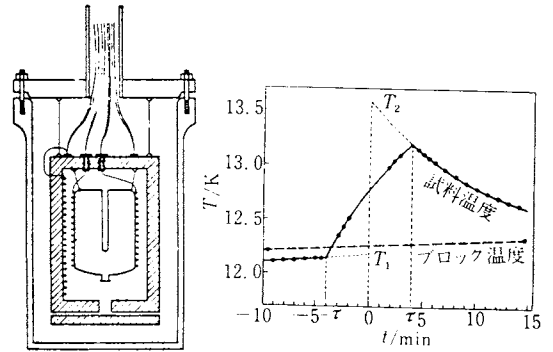


図4 W.F.Giauqueが用いた等温壁型カロリメータ(左)と測定結果

て第三法則の普遍性を確立することに大きな貢献があった。また、逆に第三法則に従わない例として $H_2O$ ,  $CO$ などの実例を見出し、残余エントロピーの値を正確に算出すると共にその基因について考察を行なっている。とくに水についてはPaulingがGiauqueらの残余エントロピーの値を説明するために半水素型統計不整モデルを導入した話は、多くの教科書にも記載されていて有名である。

これまでは室温で固体または液体試料に対する装置を示してきたが、室温で気体の試料に対しては凝縮気体用熱量計を用いねばならない。原理的には同じであるが、試料気体を低温槽内の試料容器中へ凝縮させる為の試料導入管が付いている点が大きな違いで、これによって熱量計全体として熱の流れがかなり影響をうけることになるので、熱交換に対しては一層の注意が必要となる。一例としてAston<sup>4)</sup>が開発した装置を図5に示そう。試料容器は白金管を通してガラス管と接続されており、熱伝導を悪くするよう工夫されている。室温から試料導入管を伝って入る熱は断熱ジャケットの上部でウッド合金による熱接触剤で吸収される。試料導入管にはヒーターを巻き、また各部に熱電対を設けて絶えずその温度を制御し、熱漏洩を最小限にするよう配慮されている。とくに試料容器の死容積が固体試料用の密閉型に比し遙かに大きくなるため、死容積部への蒸発に伴う蒸発熱の補正が大きくなるのは止むを得ない。Astonらは後に試料導入管の途中にバルブを設けて蒸発補正を少なくするよう試みている。この種の熱量測定は最近ではあまり行われていないが、我国ではMorrisonのもとに学んだ千原教授が引継いでおり、活発に研究を進めている。

Astonらはシクロペンタンの熱力学的エントロピーと分光学的エントロピーとの比較から、この分子のバックリングについて推定し、Pitzerらの理論的解析と相俟って分光学的に不活性な分子内モードの熱力学的研究を行なった。また、既に知られていた分子内回転の束縛ポテ

ンシアルを実験的に数多くの物質に対して決定するなど分子構造論的研究の新しい領域を開拓している。

1930年代の後半になると、我国でも神田教授を中心とする東北大グループが低温カロリメトリーの開発に乗り出し、実験の困難な弗素化合物に対して先駆的研究が行われている。また、阪大仁田研究室でも末永博士が中心となって液体窒素域までの熱容量測定が始められたが、博士の夭折と第2次大戦の勃発により惜しくも中断された。

### 3. 第2次大戦後のカロリメトリー

第2次大戦を契機として電子管技術が高度の発達を遂げ、この技術が自動制御や自動記録に広く採り入れられるようになったことは周知の通りである。もともと断熱制御は示差熱電対の出力を検流計でよみとり、そのふれが零になるように絶えず断熱シールドのヒータ電流を手動で制御する方式が一般的に行われていたわけである。この多大な労力を要する仕事が制御システムの発達によって、より精度よく自動制御を行うことが可能となったのである。断熱シールドの自動制御回路を本格的に開発した最初は、多分 Dauphinee<sup>5)</sup>であったと思われる。彼は当時開発されたチョッパーを用いて示差熱電対の起電力を交流にかえて多段増巾を行った。更にこれを同期整流によって再び直流にかえ、その出力で三極管を駆動し、カソード電流を直接に断熱シールドヒータに流すことにより比例方式の連続制御を行うことに成功している。

ところで比例方式の制御だけでは間欠的加熱方式のカロリメトリーでは不便なことが起る。即ち、試料の加熱期間中は断熱ジャケットの電流レベルを急激に増加させることが必要であり、供給開始時および停止時には定常状態が実現するまで手動で電流レベルを変えねばならない。さらに試料温度が冷媒沸点より離れるにつれて平均電流レベルを増加させる必要がある。このような動作ま

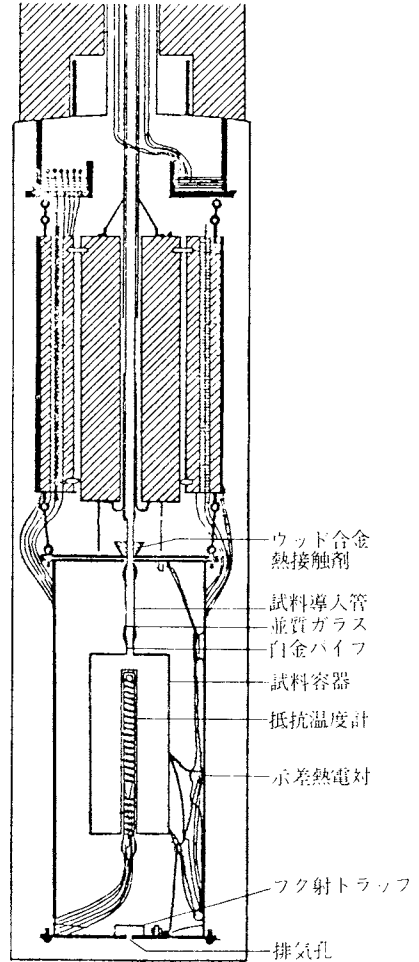


図5 J.G.Astonが開発した凝縮気体カロリメータ

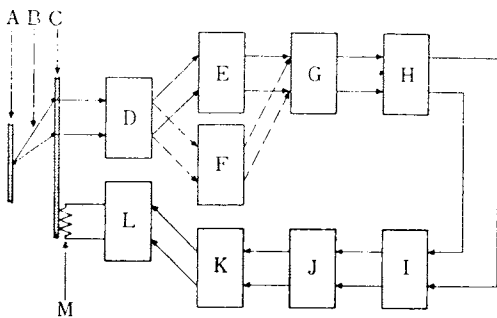
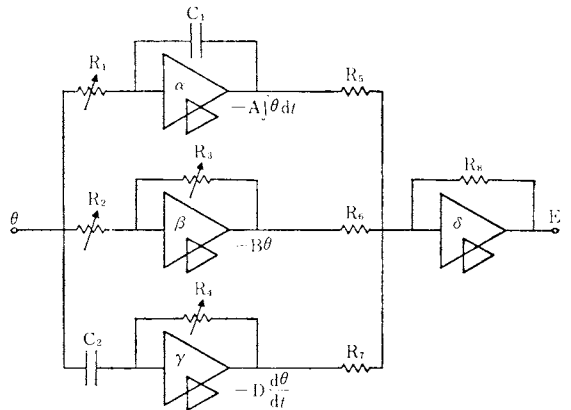


図6 代表的な断熱シールド自動制御機構

- A: 試料容器表面 B: 示差熱電対 C: 断熱シールド D: 前置直流増巾器 E: レコーダ F: 中間増巾器 G: 比例・微分・積分三項動作制御器(図の右がその詳細な回路図) H: 直交変換器 I: トランス J: 増巾器 K: 整流器 L: 断熱シールドヒーター



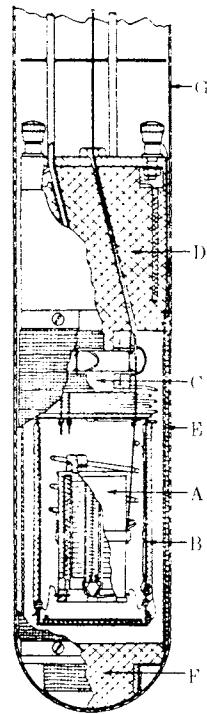
で自動制御させるには、どうしても比例・積分・微分制御を含んだ高次の回路が必要となる。この目的に即した制御回路の典型例を図6に示そう。図右の中央部は温度差 $\theta$ に比例した出力が生じるので比例制御を行う。 $\alpha$ の部分はこれに反して $\theta$ の時間積分/ $\theta dt$ に比例した出力が、 $\gamma$ では時間微分 $d\theta/dt$ に比例した出力を生じる。これらの三項動作を数学的に表わすと

$$E = A/\theta dt + B\theta + D \cdot d\theta/dt \quad (3)$$

となる。 $t$ は時間、 $E$ はこれら3つの効果に対応する出力電圧である。比例定数 $A, B, D$ はそれぞれ $A = 1/(R_1 C_1)$ ,  $B = R_2/R_1$ ,  $D = R_3 C_2$ で与えられるので断熱制御を最も効果的に行わせるよう調節する必要がある。微分動作は電力レベルを急激に変化させる際に有効に働くが、この効果があまり大きいと on-off 型の制御となって、ハンチング現象を惹き起すことがある。これらの微小直流電圧増幅器および制御装置はかなり良い市販品が入手できるようになったので、断熱シールドの自動制御という大きな労力から解放されるようになった。

これに加えて試料温度の日記装置の開発に取り組み、始めて全自動の熱容量測定装置の製作に成功したのは Stull<sup>7)</sup>であろう(図7)。彼は Leeds & Northrup 社製の抵抗記録計を改良して折返し機構を付けることにより、 $0 \sim 100 \Omega$ の抵抗を  $10^{-3} \Omega$ の精度で自動記録させる事に成功している。 $100 \Omega$ の白金抵抗線を使用すればこれは  $300 \text{ K}$ で  $\pm 5.8 \times 10^{-3} \text{ K}$ に相当するので、 $0.1 \sim 0.5\%$ の精度で熱容量測定を行うことが可能となる。更に Stull<sup>7)</sup>は定電力供給装置を開発してエネルギー測定を容易ならしめるなど、電子管技術は広範囲にとり入れられている。

Stullの装置はアナログに変換した記録装置であるが、米国立標準局の Furukawa はデジタル量でデータ集録することを試み、Leeds & Northrup 社の協力で高性能自動 Müller ブリッジを開発し、電子計算機でデータ処理を行う装置を作ら上げた。これについては第3回熱測定討論会で詳しく報告された<sup>8)</sup>



A : 試料容器  
B : 内側熱ジャケット  
C : 熱ステーション  
D, F : ブロック  
E : 外側熱ジャケット  
G : 真空ジャケット  
図7 Stullのカロリメーター

ので、これ以上述べる必要はないであろう。彼は  $0.02\%$ の精度で熱容量測定を行うことに成功し、また  $90 \text{ K}$ 近傍で多くの物質に見られる熱容量異常が NBS 暫定温度目盛の不確かさに由来することを指摘し、逆に熱容量データに基づいて温度目盛を改良する方法を提案している。このような実験が契機となって、これまで空白であった  $12 \sim 90 \text{ K}$ の温度領域に対する国際実用温度 1968 年目盛の確立が促進されるに至ったことは疑い余地がない。

戦後のカロリメトリーの新しい動向の一つとして、高分子物質に対する熱容量測定が行われ始めたことが挙げられよう。最も本格的にこれを取上げたのは Dole 一派であろう。高分子物質はもともと非平衡状態にあるため、測定中に不可逆過程を起こして熱力学的擬平衡状態に達しにくい物質である。また、一般に熱伝導が悪いので供給した電気エネルギーの均熱化をよくするよう改良された結果が図8に示す試料容器<sup>9)</sup>である。ヒーターは容器内に円筒状に巻かれていて均一に加熱するよう設計されており、また供給熱量を均一に分配するよう多数の伝熱板が挿入されている。Dole 以外に O' Reilly, Karaz らによって多くの高分子物質に対するガラス転移現象、低温結晶化、融解現象など多彩な性質が研究され、またイギリスの Dainton 一派によって重合の熱力学という新しい分野で先駆的研究が行われている。

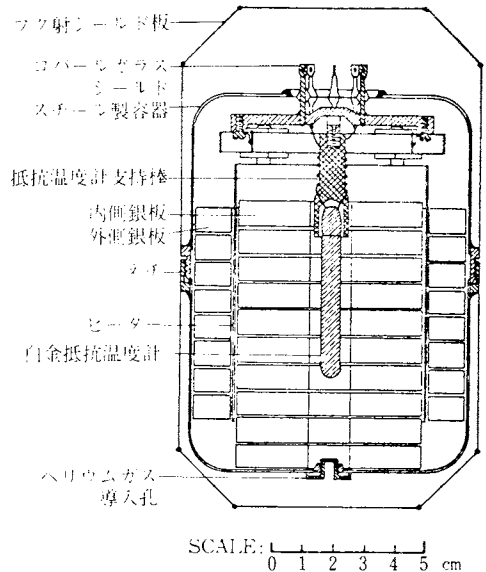


図8 M. Doleの高分子試料容器

Pitzerのもとで  $\text{KHF}_2$  結晶における水素結合の単一極小モデルを熱力学的に確立した Westrum, Jr. は Michigan に移ってから広い温度領域に亘る熱量計を数多く開発している。その一つとして  $0.8 \sim 20 \text{ K}$ 温度領域用に開発し

た熱量計<sup>10)</sup>を図9に示そう。よく知られているように4 K以下のカロリメトリーでは、伝導ガスとしてのHeが試料容器に吸着し、測定時にそれが脱着熱として測定値に影響を与える。これを避けるために種々の機械的熱スイッチが開発されてきたが、この装置でもWestrum式の熱スイッチが取付けられている。この頃になると、ヘリウムの同位体He<sup>3</sup>が原子炉を使って比較的安価に大量生産されるようになって研究用にも用いられるようになり、この装置でもHe<sup>3</sup>の併用によって試料温度は0.8 Kまで下げられるよう設計されている。また、このHe<sup>3</sup>槽は蒸気圧温度計としての機能ももち、作業温度計の較正にも用いられる。Westrum, Jr.はこれを使って多くのSchottky型異常熱容量を観測しており、磁性体のエネルギー準位を決定する研究を行なっている。これ以外にも4~350 K、および250~600 K領域用のそれぞれの熱量計を開発しており、使い易さの点で定評がある。

カナダと言えばオランダに次いで液体ヘリウムが作られた国であり、低温研究の歴史が古いことはあまり知られていない。とくにカロリメトリーの分野ではMorrisonの活躍が目ざましく、非常に精度の高い熱量計を開発すると共にこれを用いて格子力学、相転移の分野で精力的な研究を行なった。彼の熱量計<sup>11)</sup>の特徴は図10に示すように、Simonの開発した膨脹ポンプを内蔵していることであって、液体ヘリウムを移送せずに熱量計の一部が液化器になっている点であろう。すなわち、液体水素により13 Kまで予冷された130気圧のHeガスより大気圧迄の膨脹により、約50 mlの液体ヘリウムが得られる。液体ヘリウム、水素、窒素と3種の冷媒が用いられるので、これだけの量のヘリウムで12時間以上の測定が可能である。このSimonの単発式膨脹液化方式はClarendon研究所で液体ヘリウムの製造に広く用いられてきた方式でもある。

1950年代はCollins方式によるヘリウム液化器が市販されるようになった時代であり、このすばらしい液化器の開発によってこれまで極く限られた専門家集団の研究分野であった極低温領域が広く一般研究者に門戸を解放した時代でもある。また、これに伴ってこれまで極低温領域での温度測定に用いられてきたカーボン抵抗温度計に代って、再現性の安定したゲルマニウム抵抗温度計が開発され、安定した温度測定が行われるようになった。現在の低温物理の最先端はmKからμKの領域へと確実に近づくつつある。

#### 4. 最近のカロリメトリー

最近行われているカロリメトリーの代表的なものを拾い出してみよう。この中にMünsterのAcker mann一派

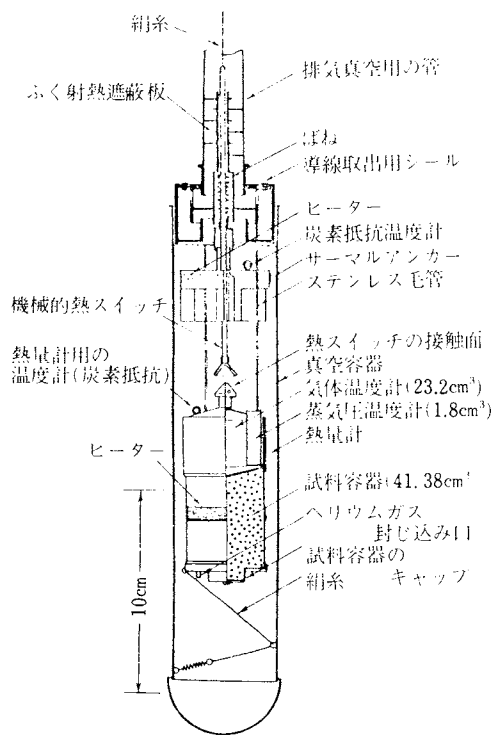


図9 E.F. Westrum, Jr.が開発したカロリメータ (0.8~20 K)

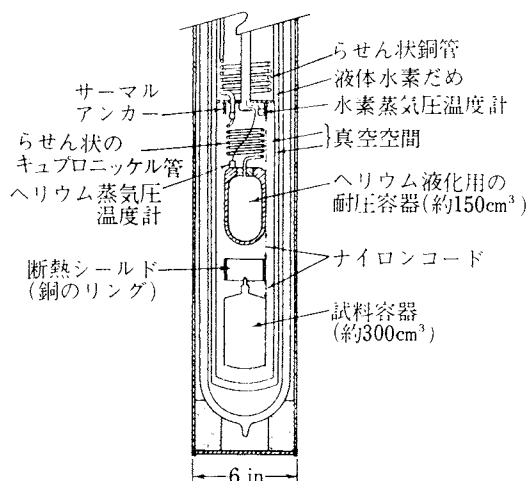


図10 J.A. Morrisonの開発したカロリメータ (2.5~20 K)

が開拓した高分子溶液中の構造変化の熱量測定による研究にふれないわけにはいかない。もともと彼等は、攪拌器を内蔵した300 ml容量の大型試料容器<sup>12)</sup>を用いて液体

試料の熱容量測定を行っていたが、最近はこの小型化し、また温度計としてHewlett-Packard社で開発された水晶温度計を作業温度計として用い、分解能を上げることを試みている。これは水晶の発振周波数が温度によって変化し、特定軸に沿って水晶をカットすればその周波数が温度に直線的に変化するという性質を利用したものである。しかし、発振回路に接続する為に比較的太い同軸ケーブルを用いねばならず、これに沿っての熱交換が起らないよう配慮が必要となろう。Ackermann一派はこれを用いて合成高分子溶液中で起こるコイル-ヘリックス転移に伴う異常熱容量を精度よく測定することに成功し、高分子溶液のカロリメトリーに先駆的役割りを果たしている。

図11は米国立標準局より発表された熱量計<sup>14</sup>である。これは先にWestrum, Jr. が同じ温度領域用に開発した装置<sup>14)</sup>をやや改良したものであり、高真空中に保ったまま試料容器を冷却しうる機械的熱スイッチを採用している。低温槽より蒸発したHeガスは、その気体のもつエンタルピーを充分に利用するため、熱交換器で良く熱接触させたのち系外に取り去られる。Changら<sup>15)</sup>はこの装置を使って有機低分子物質のガラス状態の熱力学的研究を行っており、ガラス転移や残余エントロピーの決定、ガラス状態の格子力学的研究を行なっている。これと関連して最近、1K以下の極低温領域でのガラス状態があたかも金属電子のように $T$ に比例する熱容量項の存在を示すことが実験的<sup>16)</sup>に見出されている。その基因について理論的興味<sup>17)</sup>を呼び起こしているが、乱れた格子系の熱力学的研究はこれからの大きな課題と考えられる。

この熱量計は熱スイッチの冷却効率があまり良くない

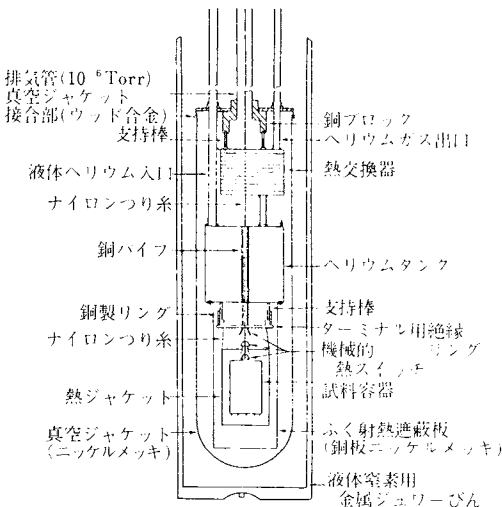


図11 米国立標準局で開発されたカロリメータ (12~300K)

ため試料を急冷することはできず、従って徐冷によってもそのガラス状態を安定に実現しうるような物質に測定が限られることになる。我々はこの点を考慮して更に大きな速度で急冷しうる熱量計を設計し<sup>18)</sup>、対象となる物質の範囲を広げることを考えた。すなわち、本来高真空中に保つべき空間内にトランスファー管を取付け、液体水素または窒素を直接導入することにより50K/分以上の冷却速度を実現しうる装置を試作した。これを使って、これまで実現困難と考えられていたイソペンタン単独のガラス状態を作り出し、その熱力学的研究を行うことができた。また、柔軟性結晶や液晶など、乱れた構造をもつ相の凍結状態を急冷によって実現し、第三法則からの背離をさす残余エントロピーの定量的決定、ガラス転移温度近傍でのエンタルピー緩和現象などの熱力学的研究<sup>19)</sup>を行うことに成功している。

特にエタノールについては、これまで液体ガラスと考えられて測定されていたデータが実は準安定結晶相に対応するものであり、エタノールの液体ガラス状態を実現するためには50K/分以上の速度で冷却する必要があることが見出された。図12はその測定結果<sup>20)</sup>であり、同一物質の異なった凝集状態(液体と準安定結晶)がそれぞれ別のガラス転移現象を有しうることを明確に示し得た例である。即ち、ガラス転移現象というのは液体特有の現象ではなく、乱れをもつ凝集状態の凍結に伴う一般的現象なのである。序で乍ら、ガラスの安定化に伴うエンタルピー緩和速度を熱量計で測定し、その速度論的研究を行うのに断熱型熱量計が非常に有効である点を指摘しておきたい。このような実験法によっては、他の方法で困難な時間、日程度の長い緩和時間をかなり精度よく決定することが可能となる。

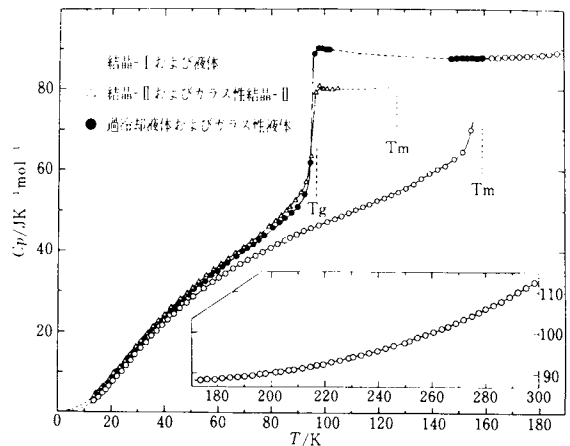


図12 エタノールの熱容量曲線

上述の冷却速度を用いても結晶化を起こす試料に対し

ては蒸気凝結法が有効である。即ちその試料の蒸気を、低温に保った試料容器に急激に蒸着せしめる方法である。この際、凝結速度が早いと、大きな凝縮熱のため試料表面温度が上昇し、結晶化を起こす可能性があるため、凝結速度を細心に制御することが必要となる。我々はこの点を考慮して良質のロードバルブを使用し、また凝縮熱をできるだけ速かに取去るよう設計した熱量計<sup>21)</sup>を開発した。これを用いてメタノールや水の非晶質状態を実現し、それがガラス転移現象を示すことを始めて見出して永年によって未解決の問題に一応の終止符を打つことができた。最近、Westrum, Jr.も上述の急冷用熱量計<sup>22)</sup>を開発しているが、実験結果その他詳細な点は明らかにされていない。

Fairbank らが液体ヘリウムのλ転移の極近傍で $10^{-6}$  Kの測温分解能で高分解能熱容量測定に成功して以来、結晶のλ現象として広く知られていた多くの相転移現象を臨界現象の立場から捉え直す研究が本格的に始められたといつてよい。既に統計力学的研究から臨界点近傍での熱容量、その他の物性の特異性が論じられ、その発散性に対して多くのモデルが提案されてきたが、それを確認する実験法としての熱容量測定は試料の温度安定度が高いこと、絶対温度を測定しうること、および測温分解能技術の高いこと等の利点から広く採り入れられるようになってきている。磁性体についてはFriedbergら<sup>23)</sup>、誘電体に対してはReeseら<sup>24)</sup>の先駆的研究がある。とくにこれまで $\text{NH}_4\text{Cl}$ や $\text{KH}_2\text{PO}_4$ の転移現象が一次相転移か否かについて数多くの研究が行われて論争的になっていたが、Reeseらの研究により潜熱部分を含むことが熱量測定の立場から明白に示された。これらの事実は従来の考察だけでは不十分であり、分子間相互作用の体積依存性を考慮した特定格子の安定性の問題まで論ずることが必要とされ、理論的興味を呼んでいる。

このような高分解能熱容量測定を行なうて転移点近傍での臨界挙動を研究するためには、温度安定性、測温分解能の向上は勿論のこと、用いる試料の物理的ないしは化学的純度に対して厳しい検討を加えることが要求されよう。図13は最近我々の研究室で松尾、龍見両氏によって行われた $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の高分解能熱容量測定<sup>25)</sup>の結果を対数プロットで示したものである。この結晶は辛い $38^\circ\text{C}$ で融解させることができるので、融液の徐冷によって単結晶を生長させることができる。試料部の温度安定度は $10\mu\text{K/hr}$ で $3\mu\text{K}$ の分解能で測定したものである。 $|T - T_c|/T_c > 10^{-4}$ までは指

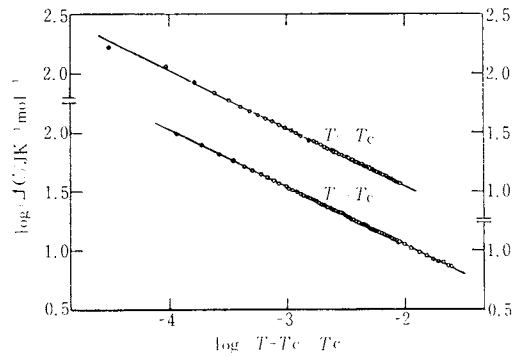


図13  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の高分解能熱容量測定

数関数的発散性を示すが、そこで突然に潜熱型の相転移に移行するという興味ある事実が見出された。

これと関連して最近、AC法による高分解能熱容量測定法<sup>26)</sup>が開発されている。この方法には種々の仮定が含まれているため絶対値の算出には問題が残されているが、それらの条件を満足する場合には相対的に非常に精度よく熱容量を測定することが可能となる。1回の温度上昇を小さくとれること、微量試料で測定が行えコンタクトに配列しうることなどの特長があり、最近ではこの特性を利用して高圧下でのAC法高分解能熱容量測定も行われ始めている<sup>27)</sup>。従来、高圧下でのカロリメトリーは最も困難な実験と考えられていたが、このような装置の開発により高圧下での臨界挙動が次第に明らかにされるものと期待される。序で乍ら高圧下に限らず一般に試料のおかれている場(電場、磁場など)を変化させて熱容量測定を行うという方法も次第に開発されるものと信じられる。

どの学問分野でも類似の傾向にあるが、計算機技術の導入は低温カロリメトリーの分野でも確実に進んでいる。

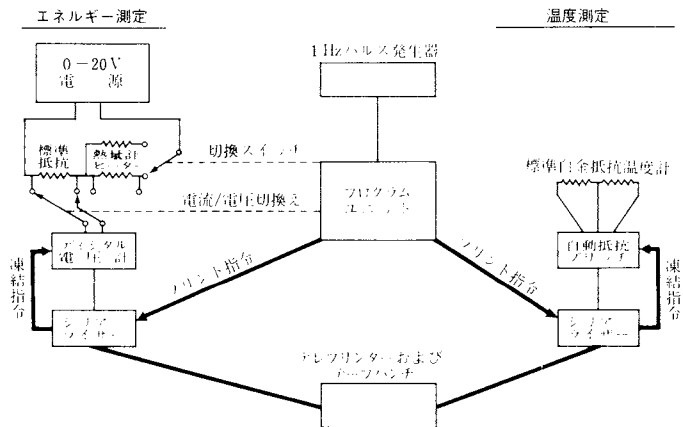


図14 英国国立物理研究所で用いられている熱容量データ集録装置



とくにこの分野では測定する数値の桁数が多くその数も膨大なので、データのよみとり間違いを犯し易く、この意味でデータ集録は極めて有効と考えられ、流行とも言うべき勢いで集録装置の開発が進められている。図14はその一例として英国国立物理研究所のMartin<sup>28)</sup>が用いている集録装置である。温度測定には Automatic System Lab で開発された交流ダブルブリッジが用いられているが、これは標準抵抗と作業温度計の抵抗比が7桁の精度で求められ、しかもブリッジが自動的にバランスするように設計された高性能ブリッジである。その出力がテレプリンタを通してタイプされるので、その数値の時間変化を目で追いつた熱平衡の達成を確認することができる。従来の手動式ブリッジに比して精度、確度ともに遜色を示さず、しかも自動記録しうる便利なものである。測定回路に発生する迷起電力はブリッジを流れる交流電流を反転することにより自動的に消去しうるよう工夫されている。筆者らの研究室でも類似のものを使用しているが、難点は抵抗温度計の導線部分の抵抗の影響が低温で大きくなる点である。データ集録に関してはOsborneらの論文<sup>29)</sup>も有益である。

このような抵抗測定装置の開発に伴って抵抗温度計自体も次第に改良が試みられ、宇宙技術の発展とも結びついて小型で良質のものが市販されるようになった。とくにMinco社製のものはこれまでLeeds & Northrup社やTinsley社で作られていたものに比し1/10以下の大きさで、その質も良い。作業温度計の小型化に伴って試料容器の小型のものが製作可能となる。測定の精度や確度があがれば必然的にそれに見合った純度の試料を用いることが要求されるが、とくに貴重試薬となると2~30 $\mu$ を調達することは容易なことではない。この目的のために約1 $\mu$ 試料用の小型容器がWestrum, Jr.<sup>22)</sup>によって作られている。

## 5. 結 語

以上極めて限られた、そして偏った見方ながら低温カロリメトリーが本格的に始められてから約65年の発展のあとを辿り、現況と最近の動向についてふれた。筆者らの研究室で水素温度迄の低温カロリメトリーを実際にスタートした約15年前当時をふりかえってみても、その後の精度・確度の向上は目覚ましいものがある。言う迄もなくこれら熱容量データは、折にふれてのべてきた物性論的興味以外に他の熱力学データと組合わせて化学反応の平衡定数を正確に算出するという使命をもっており、より有効な化学反応を選び出すという意味からもデータの確度はますます高められる必要がある。アメリカにおける石油化学の高度の発展がこれら熱力学諸量の精密測

定と密接に結びついていることについては疑う人はいまい。

物性測定にあっても精度をあげることは必然的に新しい現象をみつけることを可能とする。例えば最近、我々の研究室で六方晶氷結晶が100 K近傍で熱異常を示すことを見出し<sup>30)</sup>、またそれが結晶のフェーズによって系統的に増大する過程を追跡して安定結晶における凍結現象を熱量測定立場からの確に捉えることができた。もし低温カロリメトリーをやり始めた初期にこの研究を行っていたとしたら、恐らくこの小さな熱異常を見出すことは困難であったと思われる。そののち断熱制御技術を改良し、温度安定度を向上させ得た結果である。このように筆者らの限られた経験から推察しても、まだまだ精度を向上させる余地は残されており、新しい物性領域を開拓する可能性は秘められているものと信じられる。

紙数の関係で多くの他の重要な研究を引用することができず、それらの研究者に深くお詫びしなければならない。特にソビエトではこの方面の研究がかなり進んでいるようであるが、熱量計が詳しく記載された論文が見当らず、引用できなかった点はまことに残念である。最後に本稿を草するにあたり、有益な御助言、御教示を賜わった関集三教授、並びに研究室の方々に厚く御礼申し上げます。次第である。

## 文 献

- 1) A. Eucken, Handbuch der experimental Physik, VIII (1929); 実験化学講座5 熱的測定および平衡, 日本化学会編, 丸善(1958); 実験化学講座1 基礎物性量の測定, 日本化学会編, 丸善(1966); J.P. McCullough and D.W. Scott, Eds "Experimental Thermodynamics" Vol. I. Butterworths, London (1968).
- 2) G.E. Gibson and W.F. Giauque, J. Am. Chem. Soc. **45**, 93 (1923).
- 3) A.G. Cole, J.O. Hutchens, R.A. Robie and J.W. Stout, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4807 (1960).
- 4) J.G. Aston and M.L. Eidinoff, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1533 (1939).
- 5) T.M. Dauphinee and S.B. Woods, Rev. Sci. Instr. **26**, 693 (1955).
- 6) D.R. Stull, Anal. Chim. Acta **17**, 133 (1957).
- 7) D.R. Stull, F.E. Towsley, K.S. Kenaga and E.L. Graham, Rev. Sci. Instr. **24**, 1003 (1953).
- 8) G.T. Furukawa, 熱・温度測定と熱分析 p.1 科学技術社 (1969).
- 9) M. Dole et. al., Rev. Sci. Instr. **22**, 818 (1951); **26**, 698 (1955).
- 10) J.H. Burns, D.W. Osborne and E.F. Westrum, Jr.,

J. Chem. Phys. **33**, 387 (1960).

11) J.A. Morrison, D. Patterson and J.S. Dugdale, Can. J. Chem. **33**, 375 (1955).

12) Th. Ackermann, Z. Elektrochem., **62**, 441 (1958); Biochemical microcalorimetry, H.D. Brown ed., Academic Press, New York 1969.

13) K.F. Sterrett, D.H. Blackburn, A.B. Bestul and S.S. Chang, J. Res. Natl. Bur. Std. **69C**, 19 (1965).

14) E.F. Westrum, Jr., J. Chem. Education **39**, 443 (1962).

15) S.S. Chang and A.B. Bestul, J. Chem. Phys. **56**, 503 (1972).

16) R.C. Zeller and R.O. Pohl, Phys. Rev. **B4**, 2029 (1971).

17) H.B. Rosenstock, J. Non-Cryst. Solids **7**, 123 (1972).

18) M. Sugisaki, K. Adachi, H. Suga and S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 593 (1968).

19) 関 集三, 日本結晶学会誌 **14**, 335 (1972).

20) O. Haida, H. Suga and S. Seki, Proc. Japan Acad. **48**, 683 (1972).

21) M. Sugisaki, H. Suga and S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 2586 (1968).

22) E.F. Westrum, Jr., Thermochimie P.103, Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique, Marseille, 1972.

23) W.K. Robinson and S.A. Friedberg, Phys. Rev. **117**, 402 (1960).

24) J.W. Benepe and W. Reese, Phys. Rev. **B3**, 3032 (1971).

25) T. Matsuo, M. Tatsumi, H. Suga and S. Seki, Solid State Commu. **13**, 1829 (1973).

26) 八田一郎, 熱・温度測定と熱分析 p. 74, 熱測定研究会編, 1973

27) C.W. Chu and G.S. Knapp, Phys. Lett. **A46**, 33 (1973).

28) J.F. Martin, Thermochimie P.97, Colloque internationaux du centre national de la recherche scientifique, Marseille, 1972.

29) D.W. Osborne, Ann. Acad. Sci. Fann. Ser. A VI **210**, 53 (1966).

30) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, to be published in J. Chem. Thermodynamics (1974).

# 南江堂

第2版2刷発売中

## 熱・温度測定と示差熱分析

化学の領域増刊七八号

B5判・三六頁 定価一、六〇〇円

大阪大学教授 関 集三・大阪市立大学教授 藤代亮一 編

熱測定の方法は、科学や技術における他の多くの測定方法に比べて、むしろ古い歴史をもっている実験法の一つであり、熱的研究手段は最近、マテリアルサイエンスにおいて最も重要な研究方法の一つとなっている。本書は全章を通じて各測定法の進歩と実験技術の詳述が中心を占めているが、各章とも現在市販され、利用されている熱量計・示差熱分析装置・温度計の種類・設計・操作上の事項について、その原理と方法の解説から取扱い上の注意にまでおよんでいる。専門家の方々はもちろん、この分野の研究に進まれる方々への重要な参考書となっている。

〈主要目次〉

IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I	〈主要目次〉
温度測定とその進歩	生化学の分野における熱的研究	熱的研究方法の界面現象への応用	熱的研究方法の高分子学への応用	示差熱分析法の進歩	混合熱・希釈熱および溶解熱の測定と溶液論における諸問題	燃焼熱およびその他の反応熱の測定と進歩	高温比熱の測定とその化学への応用	熱測定序論	関 集三
天谷和忠	高橋克忠	角田光雄	戸博太郎	小澤丈夫	村上幸夫	田中敏夫	高橋洋一		

本店 113 東京都文京区本郷3-42-6  
支店 604 京都市中京区寺町通御池南