

温度変調法のいろいろな話

京都工芸繊維大学応用化学系

猿山靖夫

温度変調法は、温度変調 DSC が市販されたことで広く知られるようになったが、19 世紀後半には Ångstrom によって熱伝導率測定法として考案されており、現在でも Ångstrom 法という名前で呼ばれている。しかしながら、現在の形の温度変調法は、ロックインアンプの開発(1930 年代) と商品化(1950 年頃) 以後に確立された。温度変調法による熱容量測定である ac calorimetry (acc) が論文として発表されたのは 1960 年代である。¹⁾⁻³⁾ 日本では、八田、生島による解説が 1970 年に出版されている。⁴⁾ マイコンあるいはパソコンが実験室に導入されるようになり、複雑な計算を測定中に行うことができるようになったことも、acc の発展に大きく寄与した。acc は平衡熱容量の測定法として発展し、液晶の臨界現象の研究などに用いられている。1980 年代に入り、温度変調法を速度論に使うという研究が行われるようになった。Birge らによるグリセリン等のガラス転移に伴う複素熱容量の測定が、1985 年に発表されている。^{5),6)} 一方、温度変調法を従来型 DSC (DSC は 1960 年代に PerkinElmer 社から市販品が発売された) と組み合わせるという Reading の発想をもとに、1992 年に温度変調 DSC の市販装置 (商品名 Modulated DSC) が TA Instruments 社から発売された。この装置は見た目と操作性は通常の DSC と大きく変わらずに、試料による吸発熱を原因別に分離して測定できるということで注目された。温度変調という言葉が使われるようになったのは、このときからである。

猿山が温度変調法に関わるようになったのは 1985 年頃で、光加熱型の acc を作製し、高分子や n-アルカンの測定を行った。発表では、猿山が関わるようになってから後の温度変調法の発展について述べ、今後の見通しについても考察したい。

1) Y. A. Kraftmakher, Zh. Prikl. Mekh. & Tech. Fiz. **5** (1962) 176.

2) P. Handler, D. E. Mapother, M. Rayl, Phys. Rev. Lett., **19** (1967) 356

3) P. Sullivan, G. Seidel, Phys. Rev., **173** (1968) 679

4) 八田一郎、生島明、固体物理 **5** (1970) 471

5) N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 2674

6) N. O. Birge, Phys. Rev., **B34** (1986) 1631