

熱を追って1/3世紀—関研外史

千原秀昭

この4月1日をもって関集三先生が阪大を去られる。昭和35年4月に仁田勇先生のあとをついで、物理化学第一講座担当の教授となられてから19年になるが、熱物性専門の関研究室は昭和19年ごろに既にできていた。仁田先生の研究室はわが国におけるX線結晶学の中心として、多くの英才を世に送り、現在結晶構造の分野で活躍している人々は多少とも仁田研究室に縁のある人たちである。このような華やかなX線結晶解析グループと同時に、仁田先生が育成を始められた物性研究グループがひっそりと研鑽を積んでいた。物理化学としては、構造・物性・反応が三昧一体となっはじめて円満な発展が期待できるという仁田先生の思想のもとに、関先生がX線の勉強から転じて開始されたのが、結晶の化学熱力学的性質の研究であり、その第一歩は結晶の蒸気圧の測定であった。関研究室の歩みについては、関先生ご自身の筆で語られるのが最もふさわしいので、この小文はいわばその外編であり、そばで見た関先生とその研究の足跡である。

三つ子の魂百までと言うが、研究者としての初期の経験や思想はその後の方向を規定する大きな因子になる。結晶の蒸気圧測定はその意味で、1979年における関研の研究のあり方を支配している象徴である。

1. 物質の純度ということ

ガラス製のブルドンゲージを使った飽和蒸気圧の測定では、いったん試料を封入すると、もともと試料中に含まれていた不純物や、封入のときに混入するかもしれない永久気体はすべて誤差の源となり、あとで修正や補正する方法がない。永久気体は液体空気で冷却すれば検定できるが、揮発性不純物は致命的である。フェノール、ヨードホルム、四塩化炭素などの基本的物質の蒸気圧をこの静的方法で測定したが、文献値との間に非常に大きな不一致が見られることが多く、それが全部文献値よりも低い側に観測された。関先生は試料の精製法について常識的であった再結晶のかわりに真空昇華が極めて有効なことを見つけ、以来これを愛用された。のちにペンシルバニア大学のJ. G. Astonの研究室へ留学されたときも、真空昇華の奥の手を出してラジカル結晶の精製に成功された。蒸気圧の文献値は不純物のために信用できな

いものが多いことがわかり、研究室では蒸気圧でなく、「雑気圧」といっていたほどだった。この経験は物質純度についての開眼と、どんな大先生のデータでも頭から信用するなという教訓を生み、あんなに自信のあったGiauque先生の水の熱容量データが実は非平衡データであることを示す原動力ともなったように思う。

溶液から折出させた結晶はほとんど常に溶媒を包含している。微量の水が結晶の物性に大きな影響を及ぼすことは驚くほどである。ペンタエリスリトールC(CH₂OH)₄の相転移は包含した水があると一次転移としては異常に幅広いものとなるし、シュウ酸無水物では相転移状の熱異常が現われる。学会での報告寸前にこれが微量の水のいたずらであることがわかり、冷汗をかけたこともある。研究室では「恐水病」と称して、微量不純物の影響に神経を使っている。1パーセントの不純物は物性値に1パーセントの誤差を与えるものではないことはすこし考えれば当然のことであるのに、つい錯覚を起す。KlugがJ. Chem. Phys. に報告してよく知られていた硫酸銅五水和物の三つの相転移も、注意深い試料作製と熱容量測定の結果では存在が否定されたが、おそらくは水のいたずらであろう。同様な例はほかの水和物結晶でも認められるし、硝酸アンモニウムのもとと複雑な挙動が、水で一層複雑になる。

真空昇華による精製は溶媒からの再結晶による精製の仕上げとして有力であるが、一方では準安定相を生じることの原因になりうる。ヘキサクロロエタンはその一例である。水も昇華によって無定形になりうる。昇華法は後になって、ガラス状態を意識的に作り出す一つの方法として活用されることになった。X線結晶学の研究室の強みで、いつも相の同定が簡単にできたことは安心感をもたらした。

物質の純度を問題にする以上は、純度を決定する方法を持たなければならないが、不純物の総量を決定するには融点法以外、現在は信頼するに足る方法がない。固溶体を作る不純物の場合には誤差が不明になるが、一般には液体で可溶、固体で不溶な不純物量が精度よく求められる。融点が熱量計の許容温度領域にはいる物質の場合には可能な限り純度を決定してきた。これも関先生が養って来られたよい習慣の一つである。

2. 研究の完成度のこと

物性研究は、何か新しい現象や性質を発見する期待をもって始めるのがふつうだが、異常な挙動に出遇ったとき、「これはおそらく〇〇〇によるものであろう」と述べて終りにする論文がよくある。そのような場合、〇〇〇によることを確認するにはどうすればよいかから実は研究が始まる。もちろん、設備などの面の制約から不可能な場合もあるが、やればできることをしないで「であろう」ですますのは基礎研究の立場ではない。関先生の思想は推察すればそんなことにならうか。ロッシェル塩にしても、硫酸銅二水和物、水、硝酸アンモン、水酸化ニッケル、シクロヘキサノール等はそのような思想から生まれた研究だと思う。この点、Giauque先生の研究態度に通じるものがある。そのような姿勢が複雑な相関関係を完全に解明し、懸案問題に決着をつけ、さらに研究の発展につながっていった。

燃焼熱測定においてもその姿勢が現われている。誤差の原因となる因子を一つずつ追求して、その誤差を減らすにはどうすればよいかをしらべ、はっきり不可能でない限り、どんなに手間をかけてもそれを実行に移す。

燃焼熱測定装置設計から完成までの道程は一つのドラマでさえある。恒温槽の設計、完全に燃焼させる工夫、生成物の分析、熱洩れの退治と補正、試料の安定性と純度、これらのバランスのとれたシステム化がやると確度の一桁向上をもたらす。アメリカのNBSに追いつき、追いつく成果は「徹底する」精神から生まれた。関先生のグループからの論文はこの意味で「完成度が極めて高い」研究である。考えつきたいの批判には答が用意されていて、質問することがあまりないので、化学教室内の業績発表会でも審査員泣かせになる。一つだけおそらく先生の心残りではないかと思われるのは、気体温度計が未完成なため、温度目盛を自家製にできていないことではないだろうか。これは後継者にとっての宿題であろう。

3. 直観と論理について

関先生は直観の人だと思う。数学的な論理から結論を探るよりは、本質を感じとって、それを実験で証明するタイプである。それがよく当るので、夢でお告げでもあるのかと思うくらいだが、ガラス状態の研究はこのようなお告げのうち最大のものであろう。高分子固体の物性について、今ほどわかっていなかった頃、結晶化度やいわゆる二次転移(いまのガラス転移)について本質をついた洞察をもっており、それを長い間暖めて来られたに違いない。アルゴンのような単原子固体でもガラス状

性がいつかあるかどうかは、屢々議論の対象になるが、早稲田でガラス状態の物質にもガラス状態がありうるという信念を唱えておられたことは賭けてもいいと思う。

直観はある日突然に働き出すものではなく、関先生の場合は特に豊富な情報蓄積から由来している。助教授の時代から、文献の多読・精読は群を抜いており、「集三」は「あつめるぞう」と読むんだと言われたほどである。河出書房の化学実験学の中に「結晶の転移現象」を執筆されたときも、実験書としての形態をとりながら、当時相転移についてわかっていたことが全部盛り込まれた優れた綜説になった。この性格はその後のすべての著書、綜説に現われている。このような基礎があってはじめて「当る直観」が生まれてくるものと思う。研究室でのセミナーで、先生のこのような性格がにじみ出て弟子たちにいつとはなく伝染していった。

4. 教育と宣伝は同じものだという事

どちらもくり返すと効果があるという意味で同質のものだが、関先生は宣伝においても徹底している。新しいものの考え方、見方などの優れた紹介者でもある。水素結合、包接化合物、非局在軌道など新語を作り、ガラス性結晶は言葉だけでなくモノを作った。作るだけでなく、それを多数の人々に知ってもらう努力をマメに払い、ガラスについて語るときには関先生を思い浮かべるようになる。SI単位系がいまのように周知されるようになったのには関先生の徹底した宣伝力がモノを言っている。賛成にしろ、反対にしろ、とにかくSI単位という言葉は確実に普及した。化学教室では学生がSI以外の単位や表示法を使うと、面倒がらずに一々注意されるので、仕方なく(?)みんなSIを使うようになった。還暦のお祝いとき、しぼられた弟子どもが、SI単位の時計(秒針だけで一周百等分のもの)を作って記念品にしようなどと謀議をこらしたこともあった。そんないたずらにもひるまずに推進される馬力が研究活動においても原動力になっている。

5. 弟子どもの監督のこと

関先生はこわい先生かどうかについては意見が割れるだろうが、あらゆる論文(特に学位論文)について一語ずつ吟味され、一人一人を相手に時間をかけて訂正される。目が不自由になられても、これは続いている。多忙の間を都合してsessionをマメになさるのは驚異でさえある。多くの弟子の性格をよく見ぬき、正すべき点は根気よく説教されるが、同時に才能が十分に伸びるようある程度は放任して、自分で研究を進める経験を積むようにとの配慮も行き届いている。同時に弟子たちを世の

中へ出すためのプロジューサー役も知らぬ間にやっておられ、ここにも宣伝の行き届いた側面がある。実験屋は時間との闘いであることを身に沁みさせるためか、研究室にいる間は本を読むより実験しろとやかましく言われたものである。そのかわり実験のためであれば、ほかのことは大目に見て頂いた。何か設備が必要となるとあの手この手で研究費を都合して来られた。関先生が書かれる科研費申請書はカラフルで、読みやすく、どこが重要点かがすぐわかるようになっている。単に研究計画の内容だけでなく、レイアウトにも細かな神経を使い、それは確実に効果を発揮した。

今年の4月から阪大理学部で化学熱学実験施設が発足する。これは関先生の阪大での研究生活の総決算の意味

をもち、同時に熱測定研究会を創始し、学会に発展させた推進者としての先生の、日本の熱学研究者への大きなプレゼントである。講座という束縛条件がはずれた阪大の熱学研究をどのように育てて日本のものとして行くかは後継者に課せられた使命であり、日本の熱学研究の一つのマイルストーンとしたいものである。

はじめに「外編」とお断りはしたものの、かなり独断的な解釈を随所に書いた。この点、筆者の偏見がたくさんはいつていると思われるので、先生からお叱りを受けるタネになりそうだが、限られた紙面ですべてを尽くすことはできないので、真実でない部分は筆が足りないということにしてお許し頂きたい。

〈新刊紹介〉

"JANAF Thermochemical Tables. 1978 Supplement."

(Reprint No. 120, J. Phys. Chem. Ref. Data)

Price (\$ 8.00) + Postage (\$ 1.50) = \$ 9.50

購入を希望される方は、上記金額の check (または money order) を同封の上、下記までお申し込み下さい。

Business Operations American Chemical Society
1155 16th Street, N.W. Washington, D.C. 20036 U.S.A.

なお、本 Supplement は 1974 Supplement および 1975 Supplement に続くものである。