



森と木を視る装置開発と溶液熱力学

近畿大学 理工学部 木村 隆良

筆者が熱力学とかかわりを持つようになったのは指導教授から頂いたフラボン類（お茶の黄色成分）と3族の金属錯体の生成の熱力学量の測定からではないかと思ひ起こされます。分析手段であった錯体の性質を説明するため、クマリン骨格を持つ種々のフラボン類の系統的な合成と精製、その性質から溶液中の分子の挙動に方向が定まりました。その後沸点型の気液平衡装置を組み立てるため、縦継ガラス細工に明け暮れる傍らで、色々な固形製剤の崩壊の様子を自作の熱量計を使って測定を始めました。製剤の人工胃液などとの湿潤、膨潤、崩壊などの過程が見え、測定は自動化されていないため体力勝負ではありましたが、サーモグラムをみて感激しました。今日の学生さん達は一つのデータが得られたときの感動を味わうことが出来ないのは残念です。また殆どの装置が全てブラックボックス化しており、理（スジ）を探究する過程でそれを解明、証明できる装置の考案、あるいはどう改良すれば目的の物理量を明らかにすることができるかなど、基礎に戻って考える機会を奪われているような気がしています。

実験物理化学の研究とは、目的の現象を理解・説明できる物理量を必要な精度で得るため、装置を考案・改良することが基本です。出来るだけシンプルな原理を使えば、誤差の混入が抑えられ高精度のデータが得られるので、研究は創作と改良の連続であると本学会の多くの先生方に教えていただきました。初期の研究対象が固体制剤のような複雑系であったので、その解明に色々な測定機器を利用することになったことがさらに幸運でした。原材料まで戻って調べる過程で摩砕の問題に対してDSC-1Bと出会い、その後この熱分析の力を借りて、結晶多形や相図、準安定相、結合・脱離エネルギーなどを調べることになりました。溶液の研究に於いても気液平衡装置から過剰化学ポテンシャルと過剰ギブスエネルギーが決定できたので、同時に過剰エンタルピーを決定し、過剰エントロピーを求めました。この過程でも溶液の濃度を決定するため1.5 cm³の小型ピクノメーターを使って6桁の密度測定を始めました。この密度から過剰体積をもとめることが出来、さらに濃度決定のため6桁の粘度測定を行いました。この結果も輸送現象である粘度から粘性流動の過剰活性化エネルギーなどを決定し、溶液中の分子構造が検討できました。いわゆる目を瞑って象にふれた10人が象を議論するのではなく、多角

的・総合的な尺度で分子の集まりの様子を調べ、個々の分子では現れることの無い分子集合体の性質を知る測定の立場で検討してきました。分光学的測定と分子動力学法や分子軌道法や密度汎関数法から、二体間相互作用や溶媒中での相互作用などを計算し、現実の系の性質の合理的な説明が可能になりつつあります。



溶液の物理化学として最初に頂いたテーマはベンゼンの3量体と考えられる*o*-テルフェニルとベンゼン系の熱力学量の測定で、1937年のFowler-Rushbrooks以来の分子の大きさの問題へのアプローチでありました。幸運にも*o*-テルフェニルの溶解度が高いこと、過冷却が非常に安定であることなどの他の異性体にはない特徴から広範な濃度での溶液の熱力学的性質の測定が可能であり、過剰ギブスエネルギー、過剰エンタルピー、過剰エントロピー、過剰体積、過剰モル熱容量、過剰粘度、溶解エンタルピーなど系統的な熱力学量が決定でき、*o*-テルフェニルの特異な構造による溶液中の*o*-テルフェニルのInterlockingという現象に至りました。

国の仕分け作業でも技術立国であることを理解できていない人の発言が大きく取上げられていましたが、計算速度が速くなることによって真空中の2体間相互作用からSCRF法により連続媒体中での相互作用を計算することが出来るようになり、さらに本邦で開発されたONION、SACなどの便法もあり、大きな分子や多数の分子を扱うことが可能となりました。木と森をつなぐ方法の発展の結果、1モルに近い量の分子を扱う日には、非経験熱力学量という言葉が使われる日も来るのではと期待しています。系統的な基礎事実を見る目（測定値）は1桁の有効数字が増えることによって違う世界が見えるようになり、それは大きな目標に向かって少しずつの改良と発想の転換、目的意識を持ちながら周りの人との交流の中で頂いた知恵を消化し、あるいは消化できる能力を養い進歩するものであると考えています。今日研究領域が細分化されていると言われてはいますが、今こそ全体の見える熱力学量とその部分モル量がその重要性を担うものであり、多くの周りの手法と合わせた総合的な要となるのではないかと考えています。