

関 集三先生の教え

日本熱測定学会 会長 木村 隆良

熱測定討論会の立ち上げや、日本熱測定研究会・日本熱測定学会の設立に大変なご尽力をいただいた関集三先生が逝去されました。つつしんでご冥福をお祈り申し上げます。

ここに関集三先生追悼記念号の刊行にあたり、先生の本学会へのご貢献の一端と先生から受けた感銘の一つをご紹介します。

先生は日本熱測定討論会の立ち上げから会長を三度も務められるなど、学会の創設期にその発展の礎に大きく貢献されました。その間の事情は討論会設立当初からあったニューズレターに代わり機関紙【熱測定】が1974年に発刊され、その巻頭言に関先生自ら執筆されておられます。¹⁾ 振り返ってみますと1965年秋、カロリメトリと熱分析に関心のある研究者約200名が第1回熱測定討論会を日本化学会主催により大阪で開催したのが最初で、その後大きく発展し、1969年11月には熱測定研究会が結成され、さらに1973年10月から日本熱測定学会として改組されました。熱測定討論会を立ち上げた1965年は、国際熱分析連合 (ICTA, 現 ICTAC) の第1回総会がスコットランドのアバディーン市で開かれています。他の関連する学会としては Calorimetry Conference (北米, 1946), Experimental Thermodynamics Conference (England, 1965), North American Thermal Analysis (北米, 1972), Analytical Calorimetry 部会 (北米, 1972), Nordfork Thermal Analysis (北欧, 1972), All Union Calorimetry Conference (USSR, 1961) などがあり、本学会は関先生などのおかげで世界的な潮流のさきがけ的な早い時期にその重要性を認知し、出発することができております。

日本熱測定学会の目的は、「熱測定 (熱量測定・熱分析・その他の熱力学諸量と熱物性測定) およびこれと密接に関連した科学に興味をもつ研究者相互の連絡を通じ、熱測定に関する科学および技術の研究と応用を促進することにあります」と記載されているように、世界のこの領域とは異なったユニークな方式が取られていました。他国での設立趣旨と異なり、我が国では最初から設立目的が熱量測定・熱分析・その他の熱力学諸量と熱物性測定と謳われており、熱量測定と熱分析の2つの分野の研究者が互いに協力し、情報を交換し合っただけで学際的領域の性格を維持してきた点が大きな特徴と言えます。このシステムの優位性に着目し、国際組織である International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) が1992年から Calorimetry を加えて International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) と改名し、組織の発展を目指しています。

創設当時から継続している主な事業は熱測定討論会の開催 (今年で50回)、熱測定講習会の開催 (すでに72回開催) 熱測定ワークショップの開催、講演会の開催、グループ活動などを行っています。さらに世界に特筆するものはニューズレターから発展した機関紙「熱測定」です。世界では他に例がなく、今まで年4巻から5巻が発刊されております。また「熱分析の基礎と応用」の発刊、熱量測定と熱分析について測定原理から応用まで幅広く網羅した世界初のハンドブック「熱量測定・熱分析

ハンドブック」を編集し、広範な分野で活用され、英語版も発刊されています。

国際的に本学会が認知された証しとして、第5回国際熱分析学会をアジアでは初めて日本 (京都) に誘致し、関先生は組織委員長として大いに活躍されました。参加総数は119名、20か国で156件の発表が国立京都国際会議場で行われ、熱い6日間の様子が本誌^{2,3)} に報告されています。またアジアで初めての化学熱力学国際会議は1996年8月25日から30日、関先生を名誉組織委員長として大阪で開催され、参加者数575名、38か国/1地域、発表数529件と大変な規模での開催であり、⁴⁾ 続く2回目は2010年7月31日から8月6日、つくば市で開催された第21回化学熱力学国際会議では参加者数665名、36か国/1地域、発表件数540件とその足跡を振り返ることができます。⁵⁾ この時には Special Session in Honor of Prof. S. Seki and Prof. H. Suga と題したセッションもたれ、会場が満席で立ち席が出ておりました。また表には出ておりませんが2012年8月20日から24日東大阪市で開催された第15回国際熱測定会議 (ICTAC15) でも、その開催決定の会議では関先生の世界的知名度が投票に大きく寄与するなど先生の大きさに改めて感じ入る次第でした。さらに東アジア地域のこの分野の発展のために中国から要請があり、1986年から開催している日中合同熱測定シンポジウムは西安で開催された第3回から国際を加え、すでに第6回国際ならびに第8回日中合同熱測定シンポジウムを開催し、その発展が進んでいます。

本年は熱測定討論会が始まってから50回目の記念する討論会であり、本学会では2年前から50周年記念実行委員会を立ち上げ種々の記念事業を準備しております。関先生も参加されることを楽しみにされていたと伺っており、私どもも大変残念です。しかしその超巨大なご業績をたたえるため「故 関集三先生 (初代熱測定学会会長・大阪大学名誉教授) の追悼シンポジウム」が第50回記念熱測定討論会前日の9月27日 (土) に構造熱科学国際シンポジウムとして大阪大学で開催される予定になっています。

私は第7回熱測定討論会が名古屋で開催された時から参加させていただいており、当時はすべて口頭発表でした。関先生はいつも一番前で発表を聞いておられ、院生であった私の幼稚な発表にも頷いておられるのがありありと見え、エンカレッジする質問をいただき、感銘を受けたことが昨日のような気がいたします。院生にとって雲の上の先生にご理解していただいているという思いで発表中どれだけ力強く感じたことか図りしれません。関先生の若い人を育てるこの本道は学会の伝統として今後も発展させなければと考えております。また1984年第20回熱測定討論会の懇親会で G. M. Schneider 教授、I. Wadsö 教授、P. G. Gallagher 教授、草野一仁教授と共にそれぞれの言語で乾杯と書いていただいたサイン、2000年近畿大学で第36回熱測定討論会を開催させていただいた折には会場で一緒に撮らせていただいたお写真などは宝物として保存しております。この第36回熱測定討論会の折には 大変お疲れにもかかわらず最後の懇親



会まで残っていただきご挨拶をいただくなど、色々の機会を通じて論じていただき、その人となりを感じ取りました。私の脳裏の関先生は上記の写真の優しい目で適切なアドバイスをいただくお姿です。

日本熱測定学会は、関 集三先生のご遺志を継いで、

活発な学会活動に邁進したいと存じます。本年開催されます第50回記念熱測定討論会はマイルストーンであり、種々の事業を通じて、極低温から超高温までの温度依存性を中心とした実験技術と、熱力学や速度論を基本とした現象の理解を共通の基盤として広範な領域の専門家が議論し、この領域の発展と成果の社会への還元を続けたいと存じます。それらのことが関先生に対する最高の謝意を示すことに他ならないと存じます。

追悼記念号刊行にあたって先生から頂いた数々のご教示に深甚なる敬意と謝意を表して、先生のご冥福を心からお祈り申し上げます。

合掌

文 献

- 1) 関 集三, 熱測定 **1**, 1 (1974).
- 2) 関 集三, 熱測定 **4**, 1 (1977).
- 3) 熱測定 **4**, 177 (1977).
- 4) 熱測定 **37**, 207 (2010).
- 5) 熱測定 **39**, 172 (2012).

関 集三先生に感謝して

日本熱測定学会 元会長 八田 一郎

今日、私がひとりの研究者としてここにあるのは関先生のお陰である。先生から声を掛けていただくことがなければ、熱測定にこれほど傾倒することはなかっただろう。恐らく全く異なる道を歩んでいたに違いない。まさに一期一会である。先生のお陰でさらにいろいろな方とのめぐり合う機会を得て今日に至っている。そもそも熱測定に関わりを持つようになったのは ac カロリメトリをはじめからである。その前は強誘電体のいわゆる 2 次相転移点近傍の複素誘電率測定を行い相転移に関わる自由度 (双極子モーメント) の 2 体相関関数に関する研究を行っていたが、次に 4 体相関関数に興味を持ち超音波による複素弾性率測定に取り組んだ。しかし、物質中で弾性波はあらゆる自由度と結合するので相転移に関わる 4 体相関関数だけを引き出すことは難しい。そんな折に相転移に関わる静的 4 体相関関数 (エネルギー密度の 2 体相関関数) を求められる比熱 (当時は物理屋の間ではこう呼んでいた) の方がこの本質に迫ることができるのではないかと考え、ac カロリメトリに取り組むことになった。この方法はとくに 2 次相転移点近傍の比熱の研究に向いていると考えた。小さな良質の結晶において高温分解能で比熱測定ができ、比熱の絶対値はさておき臨界指数を高精度で求めることができるからである。同じ時期に MIT の Carl Garland が超音波による複素弾性率測定から ac カロリメトリに取り組み始めた。同じようなことを考える研究者は世界のどこかにいるものである。この縁で Carl との付き合いが始まった。われわれの研究室の今泉さん、江間さん、八尾さんに多くの人が彼の研究室の ac カロリメーターの製作に関わった。われわれは 1970 年頃反強誘電性から常誘電性へ 2 次相転移をする NaNO_2 の臨界比熱の測定を ac カロリメトリにより行った。引き続き強誘電性から常誘電性へ 1 次相転移を

する BaTiO_3 などの比熱の測定を行った。1976 年のはじめに関先生が日本物理学会誌の解説¹⁾で ac カロリメトリについて紙面を割いてご紹介いただいたことを大変うれしく思っている。その中で先生が指摘しておられるように ac カロリメトリでは「高分解能熱容量測定は行えるが、絶対値を求めることの困難さがある」。とくに光照射方式の ac カロリメトリで絶対値を決めるには標準試料が必要であり、その頃標準物質について関先生からいろいろと教えていただいた。駆け出しの若造に親切に接して下さったことに心から感謝している。標準物質である安息香酸はどうかとの 1976 年 4 月 2 日付のお手紙をいただいたとき、二伸の中で日本熱測定学会の会員になるようにとのお勧めがあり、物理学者の参加が学会の質的向上になるとの仰せに従って熱測定学会員になった次第である。会員になってから物理屋としての役割を果たせたかどうかは皆さんのご判断に委ねる。

私の論文リストからすると 1975 年から 1976 年に掛けて論文で用いている用語が specific heat から heat capacity に代わっている。これは関先生とのやり取りの末であった。IUPAC の単位・記号・術語委員会の奨めにしたがって heat capacity, 少なくとも specific heat capacity, としてはどうかという説得があった。どうして IUPAC 分野の者が IUPAC の奨めに従わねばならないのかに引っかかりながら、淡白な私としてはめずらしくこれには最初抵抗した。とくに Einstein は比熱式で今日の heat capacity の意味で spezifische Wärme を使っている。必ずしも specific heat は単位質量当たりの物理量を意味する訳ではない。ここが物理屋のいい加減なところかもしれないが、一通りのやり取りがあった後言葉の問題に終始している場合ではないと考えそれから専ら heat capacity を使っている。しかし、比



熱測定討論会での関先生と Westrum 先生

熱という言葉への愛着はなかなか捨てきれものではない。先日も「関集三先生を偲ぶ会」(2014年4月26日開催)の折に仁田研時代の関先生の同窓生である大島輝夫氏のスピーチの中で比熱という言葉がたびたび出てきたのでこれは思った。若いときに受けた教育の効果はなかなか消え去るものではない。さらに比熱という言葉は言い易いということがあるのかもしれない。一方、英語では specific heat とは言い難いらしいが。

その後いろいろな凝縮物質の2次相転移点近傍の熱容量測定を行った。後に酸化物超伝導体の発見によりノーベル賞を受賞した Alex Müller と行った1軸性引っ張り応力下での SrTiO₃ の相転移点近傍での熱容量測定は ac カロリメトリならではの測定として記憶に残っている。また、とくに手ごたえを感じたものの一つは K₂NiF₄ で代表されるいわゆる2次元反強磁性体の臨界熱容量である。この測定により、臨界指数やスケールリング則は勿論のこと臨界振幅を解析することから臨界現象の新しい側面が見えてくること分かった。今になって思えばこのことは関先生にもう少し丁寧にご説明すべきだったと反省している。NaNO₂ のみならず固体で原子(あるいは分子)の秩序無秩序型相転移の臨界現象はなかなか手ごたえ。NaNO₂ の熱容量の臨界指数はこれまでに報告されている臨界指数とかなり違っている。Matsuo, Tatsumi, Suga と Seki による断熱型高分解能カロリメーターによる層状含水結晶 SnCl₂·2H₂O の相転移点近傍での測定結果にはほれほれする(文献1を参照)。見事な結果である。構造からすると2次元のイジング系の臨界現象として説明できそうである。確かに相転移点前後の臨界振幅の比はほぼ1である。一方、臨界指数 α はほぼ0.5でイジング系の臨界指数 α のゼロ(対数発散)と大きく異なっている。何故このようになるかの理屈は付けられるかもしれないが、何故この値になるかについては分かっていない。原子(あるいは分子)が動く系の相転移現象の解明は一筋縄ではいきそうにない。その点格子との相互作用が弱いスピン系の相転移現象は解析し易い。2次元反強磁性体 K₂NiF₄ の Ni の代わりに Co, Mn などが入った一連の物質では全て臨界熱容量は2次元のイジング系を反映して対数発散をする。Co から Mn へ代えるとイジング性は弱くなり(イジング的な異方性の強さを A とするとイジング系では $A=1$, ハイゼンベルグ系では $A=0$)、臨界振幅(熱容量の大きさ; A) は小さくなるものの対数発散はする。臨界現象は系の次元と秩序パラメーター(スピン)の自由度によっており、イジング系とハイゼンベルグ系の中間の系であってもスピンの自由度が少しでもイジング的であればイジング系と同じ臨界指数になる。これまであまり注目されていないが臨界振幅

の方はイジング系からハイゼンベルグ系へ移るにつれて小さくなる。この実験結果の解析に基づき $A \sim A^{1/4}$ の関係があることを導き出し、クロスオーバー現象に対する関係式を提案した。しかし、1/4 という単純な指数であるにもかかわらず何故この指数になるかについては未解決の問題である。

私の出身研究室は強誘電体の研究室であるが、関先生は1976年に日本の強誘電体における断熱型カロリメーターによる熱容量測定データに対して精度および確度に問題があると例を挙げて厳しく糾弾している。¹⁾ 文献2ではさらに生々しい表現でこのことに言及している。これはこの5月に鬼籍に入った Westrum 先生が1973年にウィーンで開催された第3回国際化学熱力学国際会議での特別講演で日本の強誘電体研究者の出したデータが不正確であると例を挙げて指摘したことに深く心を痛めた結果である。関先生自らが乗り出してこれに応えなければならないと決心された。その後、関研から次々と強誘電体の相転移における精度および確度の高い熱容量を発表され、日本の強誘電体の熱容量測定データの歴史を塗り替えました。ロッシェル塩の2つの相転移に関する熱容量測定はまさに止めを刺したと言ってもよい。さて、そんな Westrum 先生は ac カロリメトリを気に入ってくださり、何度か名古屋のわれわれの研究室に来て、装置を前に議論をしながら写真好きの Westrum 先生がパチパチと写真を取っていたことを思い出します。そんな交流もあって、Westrum 先生から1991年6月にモスクワで開催された Luginin 熱化学研究所の100周年記念国際シンポジウムに参加するように勧められた。日本から菅先生とご一緒に行った日のことは忘れられない。その年の12月にソ連邦は崩壊した。会議そのものは兎に角、崩壊寸前のソ連邦の状況は凄まじかった。あてがわれたホテルの部屋も凄いの、われわれ2人にベッド1つと長いソファ1つで、さらに、エアコンも無く、洗面所の床は水浸しというものだった。当然、窓は開放し、ベッドに菅先生がソファに私が眠って何とか凌いだ。こんな経験ができたのも、振り返ってみれば ac カロリメトリをやっていたお陰である。

ところで ac カロリメーターを売り出さないかという話が出てきて、当初 ac カロリメーターと一緒に始めた生嶋明先生と首相官邸の隣にあった新技術開発事業団(現 JST)事務所に説明にいった。その結果、特許化し真空理工(現 アルバック理工)で製品開発し、販売することになった。その中で前園社長から ac カロリメーターを応用して薄膜の熱伝導率測定ができないかとの宿題をいただいた。帰りの新横浜から名古屋への新幹線の中で、厚み方向の熱伝導率測定は温度センサーなどを付着しなければならないので難しいが、膜面の沿った方向の熱拡散率測定ができることを思いついた。1985年に装置製作巧者の加藤良三さんの協力を得て装置化とした。中でも東レリサーチセンターの山根さんらと行ったカーボンファイバー1本の熱拡散率測定では熱の振舞が原理通りに働いていることに感動した。以上、歴史に弱い私としては手元の少ない資料に基づいて、関先生の一言が無かったらこれまでの私は無かったことを紐解いてみた。改めて関先生に深謝するとともに、先生のご冥福をお祈り申し上げます。

合掌

文 献

- 1) 関集三, 日本物理学会誌 31, 34-45 (1976).
- 2) 日本化学会化学遺産委員会, 化学語り部第3回関集三先生インタビュー, 平成20年5月2日.

関研究室の思い出

大阪大学名誉教授 松尾 隆祐

関 集三先生が99歳のご高齢で亡くなられ、半年が経ちました。その間、菅先生による訃報が本誌前号に掲載され、また大阪大学豊中キャンパスで開催された「関先生を偲ぶ会」の報告が徂徠先生によって本号に寄稿されています。これらにおいて、関先生のご業績と本学会との関わりが詳しく整った形で述べられています。本稿「関研究室の思い出」は個人的な、インフォーマルな色合いをもつことをお許しください。

関研究室での勉強法

52年前、4年次学生として関研究室に配属されたとき、印象深かったのは雑誌会という研究室活動でした。コロキウムとも呼ばれて、論文紹介と英語のモノグラフの輪読からなっていました。論文紹介の内容は4年生にとって難解でしたが、研究論文を読み、理解するというのはどうということなのかということが了解できました。先生方や先輩たちが最新の論文を理解し、前で説明されるのを熱心に聴きました。輪読では、Wilks 著の *The Third Law of Thermodynamics* を勉強しました。初めの数回はジアゾ色素による青焼きコピーを使いましたが、その後オックスフォード大出版局の本が届いて、英語の学術書を所有して読むという喜びを経験しました。この本からマイクロカノニカルアンサンブルや、その手法としてのラグランジュの未定数法等の基本的な数学、ギブズのパラドクスなどの考え方、さらに後々研究室の重要なテーマとなるガラス状態のことなどを学びました。

Buchdahl の *The Concept of Classical Thermodynamics* の輪読も印象深いものでした。これはケンブリッジ大学出版局の本で、図が一つもないという特異な本でした。この本は、いま振り返れば、熱力学に対する関先生の関心のあり方を示すものであったと思います。はるか後年になって、関先生は田崎晴明著「熱力学—現代的な視点から—」培風館(2005)でこのことを話されましたので、先生がこのテーマに関心を持ち続けておられることがわかりました。

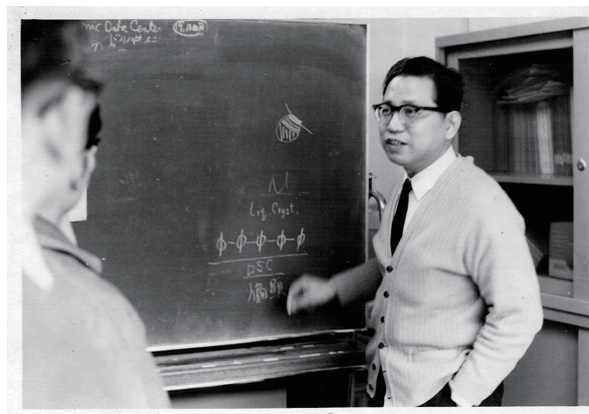
関研究室はもちろん実験系の研究室であり、実験家として心得るべきことを先生が熱心に説かれたことはよく伝えられています。その通りであります。折に触れて、先生が一般的理論的な関心をもって科学を見ておられると感じられることがありました。ある論文の内容を「この著者も、非平衡系に生じる変化と準安定状態の崩壊に伴う変化を統計力学のレベルで区別するのは難しいと言ってるね」とコメントされ、或いは「結晶の振動スペクトルを扱ったこんな新しい本が出ているよ」と教えてくださったりしました。関先生が雑誌会で話された最後のテーマは、そのころ急に発展しつつあった干渉計遠赤外分光器によるCO₂結晶等のスペクトルでしたが、これは昇華圧測定や分子結晶の格子エネルギー計算にまで遡る先生のテーマであったと理解できます。「原理的理論的なことを勉強しておく」と、新しい研究テーマを決めるときに役立ちますよ」と助言を下されたことがあります。その教えを受けて、SchiffやMerzbacherの量子力学、Seitz & Turnbullの一冊からの群論、Reifの統計力学などを勉強しました。今それらの本を繰ってみると、徂徠、杉崎、足立、小野寺、小国、龍見、辻井、拝田、守屋、金正、植田...と一緒に勉強し

た人たちの名の書き込みがあり、分担して読んだことが思い出されます。

このスタイルはあと後まで続き、菅先生のもとで、McQuarrie の *Statistical Mechanics* を勉強しました。この本で分光学的統計力学的な定式化を学びましたが、小生にとって、これは以前に崎山先生や木本さんと一緒に勉強したRoy Gordon のスペクトル線幅理論に遡るテーマでした。そのころ、関先生と親しかったイギリスのLeadbetter教授が中性子散乱を物理化学に導入され、ILLやRALに大きい研究施設ができて、化学分野でも中性子散乱実験が行われるようになりました。私たちがMcQuarrieの本で学んだ時間相関関数は中性子散乱実験の中心的概念です。この本と一緒に読んだ山室修さんは時間・空間相関関数の方法をすぐさまマスターし、熱測定と中性子散乱を組み合わせた強力な研究スタイルを確立されました。私自身は相関関数の方法を大変興味深いと思いつつ、使いこなすところまではついに至らなかったと感じています。

談話室の絵画

このような勉強会に研究室の談話室を使ったのですが、その壁の一つの面に絵が掲げられていました。関先生が自ら手配されたと想像するのですが、アンドリュー ワイエスの絵の複製でした。室内のテーブルと窓外の風景を描いた単彩の絵で、窓から見える斜面に伐採された木が描かれていました。たいへん静かな雰囲気をもつ絵でした。先生は、絵が自然に醸し出す穏やかさが研究室に望ましいと考えられたのだと思います。学会で海外に行かれた折には、その報告の中で訪問地の美術館からのスライドを示されることもありました。ベラスケスの絵の構図の不思議さのことを聞いたのはそんな機会の一つでした。絵画をこんなふうに分析することができるのだと思いながら関先生の説明を聴きました。関先生は全国多くの大学に集中講義に行かれ、講義の合間に美術館のことを話されることもあったと聞きますので、先生の絵画に対するご関心の深さをご記憶の方もおいででしょう。若い人たちの成長には、学問研究にあわせて美の世界にも心を開けておくことが大切だと考えられたのだと思います。



研究室で院生とディスカッションされる関先生
大阪大学豊中キャンパス 1967年頃

研究上の思い出

その頃の思い出として、菅先生について大阪教育大学に小田孜先生を訪ねたことがあります。小田孜先生は仁田勇先生の研究室で関先生の1年後輩にあたり、散漫散乱を用いてペンタエリスリトールのような無秩序結晶学を研究しておられました。同様の無秩序物質であるKCNを熱測定で研究するにあたって、関先生が菅先生に挨拶に行くよう指示され、4年次の学生のわたくしもついて行ったのだと思います。研究者のあいだの信頼関係を感じさせる訪問でした。

わたくしは関先生のもとで、菅先生から手ほどきをうけて熱容量測定を行ってきましたが、3つのことが研究上の思い出として心に浮かびます。一つは、熱容量には物質のすべての自由度が関与するので、実験結果には目指すところのものに加えて、副次的なことが多く含まれます。このことは、導かれる結論を弱くしがちで、マイナス面です。他方で、物質の様々な側面に注意が向くというプラスがあったように思います。熱測定の包括性を考慮して中性子散乱や振動スペクトル、誘電率などと熱測定を組み合わせる方がおられるのはご存知の通りです。二つ目は、熱容量実験は誤差評価の見通しが比較的つけやすかったという点です。測定器の限界にまでランダム誤差が減らせているだろうかというチェックですが、上記一つ目の点と関連して、実験上大事な事柄でした。最近の測定器はノイズに対してきわめて有効な対策が講じられているようで、事情は変化しているかもしれません。3つ目はこのような実験からエントロピーという量が得られることを学んだことです。エントロピーの概念は「場合の数の対数」という基本的な意味を保ちつつ、現在もいろんな場面に広がり続けています。関研究室での生活はわたくしにとってWilksのモノグラフ「熱力学第三法則」で始まりましたが、それ以来このように奥の深い量エントロピーを学ぶことができたのは大変幸せであったと思います。

はじめにお断りしたように、「思い出」は個人的なものにならざるを得ません。百人の方には百通りの思い出があり、その幅の広さは関先生の生前のご活動を反映しています。徂徠先生の「関先生を偲ぶ会」報告にある通り、「偲ぶ会」では多くの方がそれぞれ心を打つ思い出を語られました。また、「偲ぶ会」では研究室に保存されているアルバムから思い出の場面をある程度客観的にお示しすることができたと思います。それはもちろん映像の力によるものです。本稿では関先生への追悼と感謝の気持ちをこめまして、映像に残らなかった研究室活動の一端をお伝えするように努めました。