

【追悼】

菅 宏先生のご逝去を悼む

日本熱測定学会会長を務められた大阪大学名誉教授の菅 宏先生が令和 7 年 (2025 年)12 月 5 日にご逝去されました。享年 95 歳でした。ここに謹んで哀悼の意を表します。

菅先生は 1953 年に旧制最後の学生として大阪大学理学部化学科を卒業され、研究の場として、X 線結晶学の分野で目ざましいご活躍をされていた仁田 勇先生の研究室を選ばれました。仁田先生は、X 線構造解析による研究は片面に過ぎず、「構造」と「エネルギー」の研究はあたかも車の両輪のように発展されねばならない。そのエネルギー的側面の研究で最も基本的なものは化学熱力学であるとの立場を取られ、助教授の関 集三先生と菅先生により本格的な低温熱容量測定の研究が始まりました。

1960 年に仁田先生がご退官された後、関先生が物性物理化学講座を担当され、菅先生は助手として講座に残られ、物質のエネルギー、エントロピー的側面の研究を本格的に開始されました。菅先生は E. F. Westrum Jr.らの真空断熱型熱量計の存在を文献で知り、その精度と確度の高さに感嘆され、同種の熱量計を設計製作されました。エンタルピーやエントロピーの熱力学諸量の絶対値を決定できる素晴らしい実験装置となりました。幸いなことに、1959 年に全学共同利用の極低温実験室が理学部に設置され、国立大学としては東北大学について 2 番目にヘリウム液化機が導入されました。液体ヘリウムや液体水素の使用が可能になり、極低温からの熱容量測定が本格化し、種々の相転移やガラス転移の現象に対して意欲的な研究を展開されました。筆者が大学 4 年時に卒業研究の場として関先生の研究室に受け入れていただいたのは 1961 年で、当時助手をされておられた菅先生の最初の学生として、熱容量測定のご指導を受けました。

極低温からの熱容量測定により、熱力学第三法則エントロピーの検証が可能になり、関先生と菅先生が緊密に連携を取られ、様々な物質、特に異方性結晶と等方性液体の間に等方性結晶状態を出現する柔粘性結晶の研究が盛んに行われるようになりました。液体を急冷すると、分子の位置が不規則なままで凍結するいわゆるガラス状態が出現することがありますが、関先生と菅先生達は柔粘性結晶状態の物質を急冷すると、分子の重心位置は規則正しいが、分子の配向が乱れたままの状態でも 0 K に近づき、熱力学第三法則に反して残余エントロピーが観測されることを世界に先駆けて発見され、「ガラス性結晶」という画期的な新しい概念を打ち出されました。結晶とガラスという、本来矛盾した概念を兼備した分子集合状態の発見です。

菅先生は大阪大学理学部の助手、講師、助教授を経て、1979 年に関先生がご退官された後、物性物理化学講座の教授になられました。菅先生は卓越した多くの熱物性の研究を展開されましたが、特筆すべきは「秩序氷」の発見と実現です。水を冷却すると、大気圧下では六方晶氷となります。極低温まで冷却しても熱容量に異常は観測されません。ところが 1936 年に W. F. Giauque (1949 年、ノーベル化学賞受賞) が熱容量測定を 10 K まで行ない、 $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の残余エントロピーが存在することを見出しました。なぜ氷が熱力学第三法則 (W. Nernst; 1920 年、ノーベル化学賞受賞) に従わないのかという問題は、世界の科学者を悩ませました。氷に関しては有名なバナル・ファウラーの氷の条件があります。すなわち、「水 H_2O の各酸素原子は 4 つ



の水素結合で囲まれ、各水素結合には 1 個の水素原子をもち、その水素原子は結合上に 2 個の安定な位置をもち、常に H_2O という中性のスピーシーズでなければならない」というものです。この氷の条件に従って L. C. Pauling (1954 年、ノーベル化学賞受賞) が計算した残余エントロピーは $3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、実測の残余エントロピーとよく一致しました。残余エントロピーの原因が水分子の配向の乱れに基づいていることは明らかになりましたが、なぜ水素原子が定位置に収まった秩序状態が実現しないのかは大きな謎でした。菅先生達はガラス性結晶の研究を通して、結晶中において特定の分子の運動の自由度が凍りつくことを見つけておられたので、その可能性を考えて、六方晶氷の熱容量を再測定されました。その結果、110 K 付近に熱容量のわずかなふくらみが観測され、その温度近辺でアニールを続けると熱容量のふくらみが幾分増大し、ガラス転移特有の挙動を示しました。六方晶氷もガラス性結晶になる可能性があることを見出され、ガラス転移は水分子の再配向運動の凍結であることを明らかにされました。しかし水素原子が秩序化した完全結晶を実現するには、緩和時間の解析から数千年の時間が必要であることが判明し、水分子の配向が揃った秩序氷は実現不可能な「幻の氷」となりました。

秩序氷が実現されるためには H_2O 分子が規則正しく配向する必要があります。氷の中にはひとつの水素結合中に 2 個の H 原子が存在する D (Doppel) 欠陥と H 原子が存在しない L (Leer) 欠陥が存在し、これらの欠陥が結晶中を動き回る際に周囲の水分子を規則配向させると考えられています。しかしこれらの欠陥の数は温度の低下とともに急激に減少してしまいます。菅先生は、「水酸化カリウム (KOH) をドーピングすると、氷の誘電緩和が起こる温度がずっと低温にシフトする」という内容の論文に遭遇され、KOH があたかも化学反応における触媒の様な働きをして、水分子の規則正しい配列形成に寄与する可能性を思いつかれ、大興奮されたのを私は今でもよく記憶しています。KOH では H_2O と比較して H が 1 個少ない L 欠陥が作り出されており、しかも人工的にドーピングしたもので温度が下がっても欠陥濃度が減少することはありません。

菅先生らは種々の不純物ドーピング効果を検討されたのち、最終的に 0.01 mol dm^{-3} の濃度で KOH を含む氷の熱容量測定を行ない、72 K に鋭いピークを伴った一次相転移を観測されました。エントロピー変化は $2.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、残余エントロピーの 68% を占めています。この転移温度はアルカリの種類やドーパントの濃度にかかわらず一定であることから、氷固有の相転移が速度論的障害の除去によって観測されたものと結論されました。菅先生は重水の氷試料を用い、英国の A. J. Leadbetter 教授との共同研究で中性子回折実験を行なうことにより秩序構造を明らかにし、ice XI と命名されました。結晶系は斜方晶でした。これまでに発見された氷の多形はすべて加圧による高圧下安定相でしたが、ice XI は常圧下で、微量のドーパントの触媒作用で水素原子の動きを促進することで発見されたもので、そこには全く異なる発想が働いています。化学ポテンシャルによる摂動で、数桁に及ぶ緩和時間の減少を実現したのは驚異的でした。幻の氷と思われていた秩序氷が実現されたのは快挙であり、3 名のノーベル化学賞受賞者がかかわった難題を鮮やかに実証されたことで、菅先生らの研究は世界から大喝采を浴びました。

日本熱測定学会においては、学会誌編集委員長 (1975 年)、第 20 回記念熱測定討論会組織委員長 (1984 年)、第 25 回記念熱測定討論会組織委員長 (1989 年)、日本熱測定学会会長 (1991 年) を務められ、国外にあっては IUPAC 化学熱力学委員会委員 (1980 年)、国際誌 *J. Chem. Thermodyn.* 編集

顧問 (1980 年), 国際誌 *Thermochim. Acta* 編集顧問 (1982 年), 国際誌 *J. Therm. Anal* 編集顧問 (1991 年) を務められました。

日本熱測定学会における菅先生のご活躍の中に, 日中合同シンポジウムの創設があります。第 2 回中国熱測定討論会 (武漢) に招待された菅先生と小澤丈夫先生は, 日中シンポジウムの実行について詳細な打ち合わせを行なわれ, 第 1 回中日合同熱測定シンポジウムが 1986 年に, 中国化学会と日本熱測定学会との共催で浙江省杭州市で開催されました。以後, 定期的に開催が継続され今日に至っています。

更に特筆すべきことの一つは, これまで日本を含むアジアで開催されたことが無かった IUPAC 化学熱力学国際会議の開催を菅先生が日本に誘致され, 1996 年に大阪で開催されたことです。阪神淡路大震災翌年の大変な時期でしたが, これまでの会議を圧倒する盛會に導かれました。これを契機に 2010 年には, つくばで平成天皇皇后両陛下ご臨席をたまり 2 回目の国際会議が, 2023 年には 3 回目の会議が再び大阪で開催されました。

菅先生は長年にわたる低温熱容量測定によって様々な分子集合状態, とくに新しく発見された「ガラス性結晶」などの非平衡凍結状態の緩和過程に関する定量的研究, また 50 年来の課題であった「氷の秩序相 ice XI の発見」などの研究成果が高く評価されました。これらの卓越した業績に対し, 菅先生は日本化学会学術賞 (1987 年), 米国カリフォルニア会議 Huffinan 記念賞 (1992 年), ロシア科学アカデミークルナコフメダル (1994 年), 日本学士院賞 (1995 年), ポーランド熱測定学会・シフィエントスワフスキーメダル (1997 年), SETARAM-ICTAC 賞 (2004 年) を受賞されました。

仁田 勇先生は J. H. van't Hoff の炭素原子の正四面体原子価仮説を, ペンタエリスリトールを試料として実験的に証明され, 構造化学の業績で日本学士院賞を受賞されました。関 集三先生は構造に基づいて相転移機構を論じる「構造熱力学」の確立やガラス性結晶の発見が評価され, 日本学士院賞を受賞されました。それにしても, 仁田先生, 関先生, 菅先生と三代にわたって日本学士院賞を受賞されたのは, 研究室が如何に素晴らしかったかの証であり, 私達門下生にとっても誇らしいことです。

関先生らのご尽力で文部省から 10 年時限で理学部附属化学熱学実験施設が認可されました。菅先生はその施設長を 5 年間務められ, 改組されたマイクロ熱研究センターのセンター長を 4 年間務められました。

ご退官前の最終講義のしめくくりで, 「私の名前はもう忘れてもらって結構です。しかし熱力学で学んだ記号 H (エンタルピー), S (エントロピー), U (内部エネルギー), G (ギブスエネルギー), A (ヘルムホルツエネルギー) だけは絶対に覚えておいてください」と言われ, 盛大な拍手と笑いが起こりました。菅先生特有のユーモアが印象的でした。

1993 年にご退官になり, 名誉教授の称号を受けられました。退職後は近畿大学理工学総合研究所教授として, 10 年間お勤めになりました。

ご退職後は自然科学や研究以外にも広く関心を示され, その都度卓越した視点から含蓄に富んだエッセーを数多く執筆されました。私にも 2008 年からエッセーをメールで送って下さり, 2023 年までの 15 年間で 200 編になりました。菅先生は音楽が殊のほかお好きな様で, 音楽にまつわるお話や世界の名演奏の録音ファイルをしばしば送って頂きました。研究以外にも多くの知的刺激を与えて下さった菅先生に, 改めてお礼を申し上げます。

3 月初旬にお元気の声の電話を頂きましたので, ご逝去は信じがたい気が致します。菅先生のご冥福を心よりお祈り致します。

(大阪大学 名誉教授 俣徠 道夫)

松尾隆祐先生を偲んで

大阪大学名誉教授の松尾隆祐先生が 2025 年 7 月 24 日にご逝去されました。享年 86 歳でした。ここに謹んで哀悼の意を表します。松尾先生は, 闘病中にもかかわらず, 晩年に研究されていたゴム弾性に関する論文を執筆されていたようで, 最期まで研究者人生を全うされました。



松尾先生は, 1959 年に大阪大学理学部に入学されました。それまでは, 工科大学に入って金属工学を学んでおられたそうですが, 物理や化学という基礎学問が面白くなり, 大阪大学理学部を再受験されたそうです。入学後は化学科に進まれ, 1963 年に卒業されました。それから, 同大学大学院理学研究科無機及び物理化学専攻修士課程に進学され, 1965 年に修士課程を修了, そのまま博士課程に進学されました。

松尾先生は, 大学での研究の場として関集三先生の研究室を選ばれ, 菅宏先生の直接のご指導の下, 断熱型熱量計を用いて研究対象物質の熱容量を測定され, 修士課程ではシアン化カリウムの熱力学的研究, 博士課程ではハイドロキノン包接化合物の熱力学的研究を行われました。そして, 1966 年に関研究室の助手になられ, 1969 年に「キノール包接化合物の相転移」という題目で理学博士の学位を取得されました。1978 年にはスウェーデン・ルンド大学に博士研究員として, 約半年間留学されました。1979 年に関先生のご退官により, 菅先生が物性物理化学講座を引き継がれましたが, その菅研究室にご所属時の 1981 年に助教授に昇任されました。私は, 1986 年に菅研究室に配属され, 松尾先生から直接ご指導を仰ぐことになりました。

1993 年には菅先生がご退官になり, 松尾先生が物性物理化学講座の教授になられ, 1996 年に大学院重点化により, 大学院理学研究科教授とされました。1999 年には分子構造総合討論会 (現 分子科学討論会) の実行委員長を務められました。2003 年に大阪大学を定年退官され, 大阪大学名誉教授とされました。

松尾先生は, 関研・菅研・松尾研の 3 研究室にわたって, 先生の最終講義の題目でもある「分子運動の量子性と古典性」に着目した研究を, 主に熱測定や誘電測定, 中性子散乱測定を測定手法として進めていかれました。そのうち, ハイドロキノンなどの包接化合物のホスト・ゲスト相互作用, 水素結合系における重水素置換効果や重水素誘起相転移, 六方晶氷におけるガラス転移と秩序化相転移, ガラス転移を示す物質のダイナミクスの研究には, 特に力を注がれました。菅先生の有名な研究の一つである「幻の氷の発見」の研究は, 実は, 松尾先生と先生の学生だった田島善光さんとで実現されたものでした。また, ガラス転移温度の低温側で発熱緩和現象が観測されるのですが, 松尾先生は, その発熱緩和現象を $\Delta H_c/dt = -\Delta H_c/\tau$ という式で解析できることを見出だされました。ある時, 松尾先生は私たちに, 「その式は, “松尾の式” と呼んでもいい」と笑いながらお話しされたのを, 今でも鮮明に覚えています。

松尾先生は, 装置開発においても卓越した能力を発揮されました。高精確度な熱容量測定を可能とする断熱型熱量計や 1 g 以下の微量試料でも高精確度な熱容量測定を可能とする断熱型マイクロ熱量計, 断熱条件下で熱容量測定と直流誘電測定を同時に行うことのできる装置など, 独創的なアイデアに基づいた測定装置をいくつも開発されました。特に, 断熱型マイクロ熱量計では, 通常は試料セルに直接取り付ける抵抗温度計を, セルから分離して銅ブロックに取り付けて, 両者の温度差がなくなるように温度制御するこ

Ingemar Wadsö 先生のご逝去を悼む

とによって間接的に試料の温度を測るという、「温度移送法」と呼ばれる画期的な測温方法を編み出されたのには、大変感銘を受けました。また、松尾先生が「基礎セミナー」という1年生向けの講義で、ゴム弾性の実験をされていたのですが、定年退官後に、ゴム弾性の研究を本格的に始められ、ゴム弾性に関するいくつかのユニークな測定装置を開発され、お亡くなりになられる頃まで精力的に研究を続けておられました。

退官後の2003年夏には、米国ハワイのブリガムヤング大学ハワイ分校で行われた第58回カロリメトリー会議(CALCON2003)にて、ハフマン記念賞(Hugh M. Huffman Memorial Award)を受賞されました。この賞は、1992年に菅先生が日本人で初めて受賞され、2001年には徂徠道夫先生が受賞されまして、松尾先生は、日本人で3人目の受賞者でした。受賞講演は、「Calorimetric Studies of Quantum and Classical Disordered Systems」という題目で、熱測定装置の考案など実験的な内容について詳細に話され、いくつかの代表的な研究について紹介されました。2003年秋からはクラーク記念国際高等学校大阪キャンパスの校長を10年ほどお務めになり、2015年には、日本熱測定学会から名誉会員に推薦されました。

松尾先生が定年後に始められたゴム弾性に関する研究は、最初のご自宅でされていたのですが、研究がより本格的になったため、当時の大阪大学構造熱科学研究センターと共同研究を行うことになり、測定装置をセンターに移しました。そして、現在では、同大学熱・エントロピー科学研究センターの高城大輔先生が中心となって新しい装置開発・測定が行われ、論文も数報発表されました。

実は、2025年12月5日に松尾先生の先生である菅先生がご逝去されたとの訃報が届きました。大阪大学の、いや日本の化学熱力学を牽引していく上で中心的な役割を果たしてこられた両名の先生方が亡くなられたことは、私たち化学熱力学に携わる者にとって大変残念なことです。しかし、私たちは、両先生のご意志を引き継いでいかなければならないと思う次第です。両先生のご冥福をお祈り申し上げます。

(大阪大学 宮崎 裕司)

スウェーデン、ルンド大学化学研究所で生化学および生物学における熱力学的研究に使用する多くのカロリメーターの開発と応用に関する研究で著名な Ingemar Wadsö 先生が 2025 年 11 月 6 日逝去されました(享年 95 歳)。心より哀悼の意を表します。



先生は大変な親日家で何度も日本にこれだけ多くの本会員の方々との親交を深められた。1984年大阪工業大学で開催された第20回記念熱測定討論会で“Isothermal Biocalorimetry, A Status Report”として特別講演、ミニシンポジウムでは“Recent Development in Micro Solution Calorimetry”の題で研究成果をご披露された。その後何度も特別講演等をされ、多くの先生方になじみが深いと存じます。

先生は Sweden Lund 大学の Stig Sunner 先生の研究室で当初は蒸発熱量計を開発と測定をされており、草野一仁先生(宮崎大学)が留学されていた折、呼びかけに応じてともに研究をされていたそうである。Sunner 先生の研究室には草野一仁先生、菅宏先生、松尾隆祐先生、崎山稔先生をはじめ多くの先生方が研鑽されている。

その後フロー型の熱量計や溶解熱熱量計、マルチチャンネルの滴定型熱量計、気体溶解熱熱量計、光熱量計などを多くの微小熱量計を開発、純物質や電子材料から昆虫や細胞、微生物の代謝など幅広い物性や生物の熱測定ができる装置を開発しながらその物性を明らかにされた。とくに熱量計の精度や確度について強い関心をもたれ、IUPAC レポート等にも多くの執筆がある。

著者は1982年に London 大学で開催された International Conference on Chemical Thermodynamics (現在 IACT) で初めてお目にかかり、その後いろいろな学会で交流を深めていただき、第20回熱測定討論会では記念に配布された一合升に閑集三先生を始め I. Wadsö, G. M. Schneider, S. Yariv, P.G. Gallagher, C.W. Garland, 草野一仁(敬称略)の先生方と共にサインをいただいた。縁あって1987年から Wadsö 先生のところを研鑽する機会を頂き、白血病細胞の物性と抗癌剤の制菌、殺菌効果、難溶性硫黄化合物の水への溶解エンタルピー、 10^{-2} Pa から 10^{-5} Pa 程度の蒸発エンタルピー測定用の熱量計の開発を行った。蒸発熱量計開発は途中での帰国であったのでその後数年間は夏季休暇中に LUND 大学で開発を続けた。研究室では毎週金曜日午後は世界中から著名な学者が来室、セミナーが開催され、勉強とともに親交を持つ機会を得た。セミナーでは“本日は何語でセミナーを始めますか?”から始まるのが常で多くの研究者がマルチリンガルであるのに驚いた。また先生は発展途上国の若い研究者は国際学会で勉強する機会がないので多くの有名な学者に呼び掛けて現地で学会を開催し、それらの国の若い研究者を育成することにも情熱を向けられており、私にもお声がかかり多くの国へ参加させて頂いた。また研究室には世界中から多くの研究者が研鑽に来られていた。先生が LUND 大学を定年退職される際、世界中から500通を超える研究室を残してほしいという要望の手紙が Lund 大学化学研究所長に届き、つい最近まで研究室を持たれて新しい熱量計に開発に意欲を燃やされていた。

先生には研究のことだけではなく、多くの著名な学者との親交の機会、欧米での生活の仕方、途上国での研究者との交流のチャンスやマナー、ダンスなど生活全般に至るまで教授いただきました。数えきれない多くの事柄を教示頂き、敬愛と感謝しかありません。

先生のご冥福を心よりお祈り申し上げます。

(近畿大学 名誉教授 木村 隆良)