

学 術 賞〔物理化学部門〕

菅 宏 氏〔大阪大学教授(理学部)理学博士〕



〔業績〕 氷の秩序化過程に関する研究

(Study of the Ordering Process of Ice)

氷は南極大陸を中心として、地球上に 10^{19} kg 存在する天然資源である。氷はギリシャ語で Krystallos (Crystal の語源)、したがって、昔からわれわれの身近に存在する代表的結晶と信じられてきた。しかし、結晶性物質にあまねく成立すると考えられてきた熱力学第三法則に氷が従わないことは、どの教科書にも記載されている。熱力学の基本法則をおびやかす物質として、その解決に 50 年来多くの科学者の熱い目が注がれてきた。

1936 年、アメリカの Giauque 教授は通常の六方晶氷が $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の残余エントロピーをもつことを見いだした。Pauling 教授はその原因として、氷結晶中の酸素原子を仲介している水素結合中の水素原子の位置が乱れをもつとするモデルを提唱した。すなわち、水素原子は一方の酸素に近い位置と、他方の酸素に近い位置のどちらにも行くことができ、結晶全体としては整列していないので、可能な配置の数に相当するエントロピーを算出して、残余エントロピーを定量的に説明した。1957 年になると中性子回折によってこの説は検証され、半水素統計構造モデルは確立した。しかし同時にこれは、すべての純物質は絶対零度で秩序構造をもつべきであるとする熱力学第三法則に対して例外を認めることになり、その矛盾の解決に世界の研究者が競った。

菅 宏氏は、まず Giauque 教授の実験を克明に検討し、詳細な追試を最新の断熱熱量計で行なうことにより、第三法則に違反する原因が 100 K 付近で水素原子の運動の鈍化によって、非平衡凍結状態に移る点にあるとした。すでに同氏らの手で数多くのガラス性結晶の存在が発見されていたが、氷もガラス性結晶の範疇に入ることに到達した。この発見自身、乱れた系の秩序化過程を理解するうえで画期的な成果であるが、菅氏はさらに困難な実験と大胆な推理を積み重ね、最終的な解決を目指したのである。

氷の水素結合格子において、水素原子の移動、換言すれば水分子の再配向は、水素結合系が本来的な構造欠陥を含むからである。低温において欠陥濃度と易動度が減少して有効に作用しなくなるとき、その運動によって生じる秩序化の進行が停止し、ガラス状態へと移行する。したがって研究は、人工的に構造欠陥を氷格子中に導入する方向へと発展していった。種々の不純物ドーピング効果が検討されたのち、最終的に H_2O 分子を OH^- で置換 (2×10^{-4} mol 分率の KOH ドーピング) した試料の熱容量測定で、72 K に一次相転移の出現が見いだされた。この転移温度はアルカリの種類やドーパント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対象になったものと結論された。

菅氏は重水試料を用い、イギリス Leadbetter 教授との共同で中性子回折実験を行なうことにより、その秩序構造を確認した。発見の順序に従って秩序相を氷 XI と命名し、氷多形の発見の国際競争に日本人として初めて名を連ねるに至った。これまで発見された多形はすべて加圧による高压下安定相として見いだされてきたが、氷 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ることが注目されよう。化学ポテンシャルによる摂動で、数分に及ぶ緩和時間の減少は驚異的である。

以上の研究で主力武器となった断熱熱量計は古くから原理が確立していたが、菅氏はいち早く自動化を志し、長時間の連続測定を可能にした。平衡量の測定に限られていた熱量計に超低周波分光計としての機能を与え、 10^6 秒の緩和時間をもつ遅い分子運動の研究を可能にして新しい領域を開拓した。

菅氏の業績は、氷という一つの物質の静的、動的性質を解明したところに止まらず、科学の基本法則の一つである熱力学の法則に原子論的解釈を与え、固体における乱れとその秩序化過程の本質に迫る研究として世界的反響を呼んでいる。この発見は偶然の産物ではなく、同氏の長年にわたる細心、緻密な実験研究のうえに花開いた快挙である。よって同氏の業績は日本化学会学術賞に値するものと認められた。