

熱科学の 37 年をふり返る

長野八久

大阪大学大学院理学研究科で学位を取得した 1985 年、発足して 7 年目の理学部附属化学熱学実験施設(現熱・エントロピー科学研究センター)に助手として採用され、以来定年退職となる 2022 年 3 月までの長きにわたりセンターに在籍させていただきました。熱測定の実験経験は全くなく、気相孤立分子の ESR や光電子分光をもっぱらの研究対象としていた若輩者に、熱力学への出会いとそれを生業とする機会を与えていただいた菅宏施設長(当時)には、感謝の言葉しかありません。当時物性化学講座(菅研究室)と合同で毎週開催されていた雑誌会は、すべての話題が新鮮で、とても刺激的でした。研究室では、中野元裕さんたち大学院生とランダウ・リフシッツなどの教科書を輪読し、熱力学の基礎を学び直しました。また、熱測定は徂徠道夫さん、崎山稔さんに、ヒーター線の巻き方から丁寧に手解きしていただきました。施設の熱測定は、長年理学部関・菅研究室で積み上げられてきた技術を基礎に、大阪大学工作センター(現リノベーションセンター)で技術職員の皆さんとの共同作業で製作された繊細かつオリジナルな装置によるものでした。そして今も、高精度かつ世界で最も信頼される我々の熱測定は、装置を自ら設計し、その性能のすべてを知り尽くしているからこそ可能となっているのです。

施設のスタッフになって、菅施設長から唯一要請されたのは、当時崎山さんが孤軍奮闘していた燃焼熱測定に全面的に協力することでした。しかし、それ以外は全くの自由を与えていただいたので、熱伝導測定装置や交流熱量計などを自ら設計し、工作センターに通いながら試作しました。これらの経験は、後に高精度マイクロ燃焼熱測定装置を作り上げる時にとても役立つことになりました。

1991 年から 92 年にかけて、山田財団の援助を得て、カルフォルニア工科大学に滞在し、J. L. Beauchamp グループでイオンサイクロトロン共鳴(ICR)の研究に従事することができました。ICR は熱測定ではありませんが、気相イオン分子反応のエネルギー論の強力な実験手段であり、私の化学熱力学の守備範囲を気相孤立分子にまで大きく広げることができました。この経験は、後に日本化学会の化学便覧基礎編の編纂において、標準生成エンタルピーの評価を行ったときに大いに役立ちました。また、わずか 10 ヶ月のアメリカ滞在でしたが、この時できた友人たちとの繋がりはその後の国際研究活動に貢献しました。

1990 年に W. Krätschmer らが確立した気相炭素電極放電によるフラーレンの大量生成法は、フラーレン化学の流行を作り出しました。当時院生であった清林哲さんは分子科学研究所でグラム単位の C_{60} , C_{70} を精製して持ち帰り、崎山さんが完成させつつあった助燃ヒーター付きのマイクロ燃焼熱測定装置で C_{60} , C_{70} の標準生成エンタルピーを決定しました。また、我々は種々の C_{60} , C_{70} 溶媒和結晶の熱力学的性質を明らかにしました。大変興味深いことに、溶媒和の特徴が疎水性水和現象と類似しているが分かりました。 C_{60} の特徴は球状の大きな非極性分子であることです。一方、水分子は多くの疎水性溶質分子と比べて小さい。溶質分子と溶媒分子の大きさの違いが疎水性水和の性質に大きく貢献していることをフラーレンの溶媒和によって示すことができました。これは、作業物質に寄らない物質の普遍的性質を明らかにする熱力学的研究の真骨頂というべき事例であったと思います。

崎山さんが退職された後、日本で唯一の燃焼熱測定を引き継ぎ、2000年代に入って、アネロイド型の高精度マイクロ燃焼熱測定装置を完成させ、一連の多環芳香族炭化水素(PAH)の標準生成エンタルピーの決定に応用しました。燃焼熱測定の最大の困難は完全燃焼の達成です。とりわけPAHは、燃やすと多量の煤が生成することが知られているように、完全燃焼させにくい化合物の典型です。わずか数 mg の試料で高精度測定可能な新しい装置の能力を確認するため、あえて完全燃焼困難な PAH を試料に選ぶ戦略をとりました。これらの成果は、ICTAC の Thermochemistry WG(主査:M. V. Roux)において私が提案して編纂されることになった PAH の熱化学データ評価集に反映されています。

同じ頃、院生時代から親交のあった白井浩子さん(棘皮動物の卵成熟ホルモンの発見者)の生物進化の「余剰エネルギー論」に接し、白井さんを誘ってヒトデの初期発生の熱測定を始めました。熱量計は既にセンターに購入されていた LKB の TAM を改良し、生物試料投入後速やかに測定を開始でき、かつ 10 nW の発熱も検知できる装置を完成させました。これにより、卵成熟から卵割、胞胚形成と発生段階に応じた特徴的発熱の時間変化を連続観測できるようになりました。その後、細胞性粘菌、ツメガエル、ショウジョウバエなど種々のモデル生物の発生の熱測定を行い、熱測定が生物発生の過程を詳細に追うことができる非常に優れた非侵襲の観測方法であることを示すことができました。

言うまでもなく、生物は非平衡複雑系です。したがって、生物は未だ発展途上にある非平衡熱力学の最もすぐれた研究対象の1つであると言えます。ツメガエル発生の熱測定では、発生のエントロピー生成速度が、発生の特性時間でスケールリングすることにより、温度に依存しなくなることを示すことができました。言い換えると、外温動物の生物学的時間は温度に依存していることになります。

「生命とは何か」、「なぜ生命が誕生したのか」は、科学における重要な問いであり続けました。ここで、生命というときに、それは物質ではなくて、生命現象のことを言っているということがとても重要です。生物は生きていても、死んでもその構成材料は変わらない。即ち、材料を見ているだけでは、生命を理解したことにはならないのです。生細胞を実体顕微鏡で見ると、誰の目にもそれが生きていることが分かります。ところが、その細胞をより詳細に見ようとして、超高分解能の顕微鏡で細胞の中を除いた途端、それは単なる化学装置の塊と化します。E. Schrödinger はエントロピーに注目しましたが、生命現象とは非平衡複雑系の発展であり、非平衡熱力学こそがその本質を表す手段となると言えるでしょう。

講義するときにも度々強調してきたことですが、熱力学の圧倒的優位性は、作業物質に寄らず、系の発展法則を明らかにすることができることにあります。細胞であれ、地球生態系であれ、銀河系であれ、人間社会であれ、これらは階層的な非平衡系熱力学の普遍的法則に従います。例えば、正確な統計が取れる先進国における所得分布は、国に寄らず同じ形の曲線で表わされることが知られています。我々はこれを単純な確率論的モデルで再現し、その時間発展を調べました。その結果、T. Piketty が明かにした 20 世紀資本主義の特徴もよく再現されました。人間社会は今、気候危機と戦争、貧困などの構造的暴力に直面しています。これらの問題の真の解決方法を見出すためにも、非平衡熱力学の視座は極めて有効であるに違いありません。熱・エントロピー科学研究センターの更なる発展を期待します。