

菅 宏先生のご逝去を悼む

本学名誉教授で熱学センターのセンター長を務められた菅 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、卒業研究の場として、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」との立場から、末永勝二博士を東京大学より迎えて低温熱容量測定を始められました。残念なことに、同博士が若くしてお亡くなりになり、第二次大戦が勃発し、この研究は一時中断されました。しかし、この研究はその後、蒸気圧測定装置を開発されて結晶の格子エネルギーの問題を扱っておられた助教授の関 集三先生によって継がれました。菅先生は関先生ご指導のもと、化学熱力学の研究に取り組みました。



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、永宮健夫先生らのご尽力で 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次いで 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。

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。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 まで行ったところ、熱容量に異常は観測されないのに、 $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ も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、有名なバナール・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。氷の中には一つの水素結合中に 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ような働きをして、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決してありません。

菅先生らは種々の不純物ドーピング効果を検討された後、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压下安定相でしたが、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を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関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。

菅先生らによる「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)、米国カロリメトリー会議 Huffman 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。

特筆すべきことの一つに、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会に導かれました。これを契機に、2010 年にはつくばで平成天皇皇后両陛下のご臨席をたまり 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。

ご退官前の最終講義のしめくりで、「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 (ギブズエネルギー)、 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が、お名前からして生まれながらに化学熱力学と強い運命的つながりがあったことを喜んでおられました。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外お好きで、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 月初旬にお元気な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。

追記: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。助手に任命されましたが、1980年に化学熱学実験施設に移り、1987年に教授に推挙されたのを機会に、私は研究分野を大幅に変更しました。菅先生の研究の流れを継がれたのは、1年後輩の松尾隆祐先生(阪大名誉教授)でした。この追悼記も松尾先生がお書きになるのがふさわしかったのですが、残念なことに7月にご逝去されました。長年の親友・同僚でしたので、ご逝去は誠に残念です。

(大阪大学名誉教授 徂徠道夫)

Mourning the Passing of Emer. Prof. Hiroshi Suga

Professor Emeritus Hiroshi Suga of Osaka University, who also served as the Director of the Thermodynamics Research Center, passed away on December 5, 2025, at the age of 95. We express our sincere condolences.

Suga graduated from the Department of Chemistry at the Faculty of Science, Osaka University, in 1953, and chose the laboratory of Prof. Isamu Nitta, who was making remarkable contributions in the field of X-ray crystallography, for his graduation research. Prof. Nitta believed that research using X-ray structural analysis was only one side of the story, and that studies on “structure” and “energy” must progress like the two wheels of a car. He took the position that the most fundamental aspect of energy research is “chemical thermodynamics”, and under this principle, research on low-temperature heat capacity measurements was initiated by Assoc. Prof. Syuzo Seki and Dr. Suga.

After Prof. Nitta retired in 1960, Assoc. Prof. Seki was promoted to the full Professor and Dr. Suga remained in his research group as an assistant. They began full-scale research into the energy and entropy aspects of matter. Suga learned of the existence of the vacuum insulated calorimeter developed by E. F. Westrum Jr. et al. in literature, and was so impressed by its high accuracy and precision that he designed and constructed a similar calorimeter. It became an excellent experimental device that could determine the absolute values of thermodynamic quantities such as enthalpy and entropy. Fortunately, in 1959, a university-wide shared ultra-low temperature laboratory was established in the Faculty of Science, making it possible to use liquid helium and liquid hydrogen. This allowed for full-scale measurements of heat capacity at ultra-low temperatures, and they conducted ambitious research on various phase transitions and phenomena related to glass transitions. Research on plastic crystals has become particularly active. When a liquid is rapidly cooled, it can sometimes freeze into a so-called glassy state, where the positions of the molecules remain disordered. However, Seki and Suga and their colleagues discovered, ahead of the rest of the world, that when substances in a liquid crystalline state are rapidly cooled, the centers of mass of the molecules remain orderly while their orientations are disordered, approaching 0 K, and that residual entropy can be observed, contrary to the third law of thermodynamics. They proposed a groundbreaking new concept called the “Glassy Crystal”. This is the discovery of a molecular aggregate state that combines the seemingly contradictory concepts of crystal and glass.

After Prof. Seki retired in 1979, Suga became Prof. of the Laboratory of Condensed Matter. Suga conducted numerous outstanding studies on thermal properties, but what is particularly noteworthy is the discovery and realization of “Ordered Ice”. When water is cooled, it forms hexagonal ice under atmospheric pressure. In 1936, W. F. Giauque measured the heat capacity of ice down to 10 K and found that although no anomalies were observed in the heat capacity, there existed a residual entropy of $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. The question of why ice does not comply with the third law of thermodynamics puzzled scientists around the world. Regarding ice, there are the famous ice rules of Bernal and Fowler. Following these ice rules, L. C. Pauling calculated the residual entropy to be $3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, which closely matched the experimentally measured residual entropy.

It became clear that the cause of the residual entropy is based on the disorder in the orientation of water molecules, but why a state of order in which the hydrogen atoms settle into fixed positions does not occur remained a major mystery. Suga and his colleagues remeasured the heat capacity of hexagonal ice. As a result, a slight bulge in the heat capacity was observed around 110 K, and continuing annealing near that temperature somewhat increased this bulge, exhibiting behavior characteristic of a glass transition. They discovered that hexagonal ice could also become a glassy crystal, and clarified that the glass transition is due to the freezing of the reorientation motion of water molecules. However, it was found from relaxation time analysis that achieving a fully ordered crystal with ordered hydrogen atoms would require thousands of years, making an ice with fully aligned water molecule orientations an unattainable “phantom ice”.

For ordered ice to form, H_2O molecules need to be oriented in a regular manner. Within ice, there are D (Doppel) defects, where two hydrogen atoms exist in a single hydrogen bond, and L (Leer) defects, where no hydrogen atom is present. It is believed that as these defects move through the crystal, they cause the surrounding water molecules to adopt a regular orientation. However, the number of these defects decreases rapidly as the temperature drops. Suga came across a paper stating that “doping with potassium hydroxide (KOH) shifts the temperature at which dielectric relaxation in ice occurs to much lower temperatures”. He got extremely excited at the idea that KOH might act like a catalyst in a chemical reaction, contributing to the formation of an orderly arrangement of water molecules. In KOH, L-defects with one less hydrogen than H_2O are created, and since this is artificially doped, the defect concentration never decreases even when the temperature drops. After examining the effects of various impurity doping, Suga and his colleagues ultimately conducted heat capacity measurements of ice containing 0.01 mol dm^{-3} KOH and observed a sharp peak at 72 K corresponding to a first-order phase transition. The change in entropy was $2.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, accounting for 68 % of the residual entropy. Since this transition temperature remained constant regardless of the type of alkali or dopant concentration, it was concluded that the intrinsic phase transition of ice was observed due to the removal of kinetic barriers.

Suga used heavy water ice samples and, through neutron diffraction experiments conducted in collaboration with A. J. Leadbetter of the United Kingdom, clarified the ordered structure and named it “Ice XI”. Its crystal system was orthorhombic. All previously discovered ice polymorphs were high-pressure stable phases under applied pressure, but the Ice XI was discovered under normal pressure by promoting the movement of hydrogen atoms through the catalytic effect of a minute amount of dopant, representing a completely different approach. It was remarkable that a perturbation using chemical potential achieved a reduction in relaxation time by several orders of magnitude.

Realizing the so-called elusive ice, known as ordered ice, was a great achievement, and Suga and his team's research received tremendous acclaim from around the world.

In recognition of these outstanding achievements, Suga received the Huffman Memorial Award from the American Calorimetry Conference (1992), the Kurnakov Medal from the Russian Academy of Sciences (1994), the Japan Academy Prize (1995), the Swietoslowski Medal from the Polish Society of Calorimetry (1997), and the SETARAM-ICTAC Award (2004), among others.

At his final lecture before retirement, he said, "You may forget my name. But please make sure to remember the symbols we learned in thermodynamics: H (enthalpy), S (entropy), U (internal energy), G (Gibbs free energy), and A (Helmholtz free energy)". This was met with enthusiastic applause and laughter. Prof. Suga's unique sense of humor left a strong impression. He was delighted to feel that, from his very name, he had a natural and fateful connection with chemical thermodynamics. He retired in 1993 and was granted the title of Professor Emeritus. We sincerely pray for the repose of Professor Suga's soul.

(by M. Sorai)