

理学博士関集三君の「固体の構造熱力学的研究」

に対する授賞審査要旨

関集三君は大阪大学理学部において多年にわたり、従来の熱力学に分子構造、結晶構造の観点を加えた多くの興味ある研究題目を捉え、その解明のために精密かつ正確に熱力学的諸量を測定しうる実験の方法手段を開発改良してこれに用い、多くの重要な知見を得て、この分野の発展に大きな貢献をなして来ている。

関君の研究は、後に言及するように、まことに多方面にわたっているが、とくに近年におけるガラス状態の研究は、多年の研究経験の蓄積の上に立った独創的な新分野を開拓したものととして世界の注目を浴びている。いまある含有有機鎖状高分子の熔融体を冷却すると、過冷却液体の状態を経て非晶固体のガラス状態となる。この状態にいたるまでには、種々の物性が、ある温度、いわゆるガラス転移点の付近で特色ある変化を示す。関君は絶対純度の明らかにされた高純度化学物質、約四〇種につき、種々の集合状態からガラス状態を作ることを試み、このガラス状態の研究にとくに適したきわめて高い性能の新しい断熱式熱量計を開発して、試料の熱容量・温度曲線を注意深く測定し、熱力学的にガラス転移点の存在を明らかにしてガラス状態の生成を捉え得たのである。

関君の得た、ガラス状態を示す物質類の重要な例としては次の如きものがある。(一)簡単な低分子物質の例、水やメタノールは蒸気凝結の方法により、またイソペタンは液体水素により急冷で、それぞれガラス状態が得られ、関君は

これらの物質をガラス性液体と名付けた。(二)有機鎖状高分子の例、ポリエチレンオキシドなどは上にのべた通り、溶融体の過冷でガラス状態に達する。これらも関君はガラス性液体の類に分類している。(三)無機高分子の例、液相化学反応からの急激な沈澱によって生じた硫化砒素 As_2S_5 、硫化アンチモン Sb_2S_5 にはガラス転移点が表示される。(四)結晶の状態において作られる物質の例、シクロヘキサノールの融点以下の温度のある範囲で安定な結晶相Iにおいては、X線回折その他の研究から、結晶格子中で分子回転のはげしい、いわゆる柔粘性結晶の特色をもつことが知られているが、この相を過冷するとガラス転移点が表示される。関君はこのように結晶格子を作りながらガラス転移点を示す種類のものにガラス性結晶の名を与えた。シクロヘキサノールの例では、ガラス転移点は、結晶格子中での分子配向の乱れが凍結する境界に相当する。次に塩化第一錫二水化物結晶には、結晶構造中に結晶水の二次元的な水素結合網目構造があり、ある温度(二一八K)でこの水素結合構造のプロトン配置の規則・不規則転移が誘電的に認められていたが、関君はこの転移温度よりもさらに低い温度(一一五〇K)で熱容量・温度曲線に微弱な異常を認め、これがガラス転移に相当することを確かめた。さらにまた通常の六方結晶の水を冷却すると、その熱容量・温度曲線上、一〇〇Kの辺に前の例よりさらに微弱な異常があり、これもまたガラス転移点に相当することが確かめられた。これらの二例もガラス性結晶の例とみられるが、これらの二例は水素結合結晶に関する場合である。(五)液晶の例、 $N \cdot (2 \cdot \text{ヒドロキシ} \cdot 4 \cdot \text{メトキシベンジリデン}) \cdot 4 \cdot \text{ブチルアニリン}$ の液晶(ネマティック型)を過冷すると、この場合にも熱容量・温度曲線上にガラス転移点が表示される。この種のものを関君はガラス性液晶と名付けた。

上記の諸例のうち、水と氷とは物質一般からみて、もっとも普通でかつ重要な物質である。関君は通常の六方氷よ

り低い温度で生成する立方氷の安定性およびその安定存在範囲について詳しい実験を行ない、正確な知見を得てそれまでの諸報告の曖昧な点を解決した。さらに上に述べた六方氷のガラス転移点付近の熱力学的挙動については、精度度、正確度の上でとくに入念の測定を行ない、水素結合構造におけるプロトンの不規則な配置の、熱力学的に準安定な状態から、規則的配置の安定な状態へのエンタルピー緩和の現象を見出して、その緩和時間を求めることに成功した。氷の水素結合構造におけるプロトンの不規則配置に関連する残余エントロピーについてのポーリングの理論はひろく知られたところであるが、関君の発見したエンタルピー緩和は、ポーリングの理論がそのまま実際の場合に対応するものではなく、大なる緩和時間をもちながらも実際の六方氷の中では熱力学第三法則に対応する無残余エントロピーの規則的構造の状態が部分的には実現しているものとしなければならぬことを明らかにした。

これまでにその概略を記してきた関君のガラス状態の熱力学的研究は、まったく未開の分野に向つての独創的で将来性の豊かな研究であつてまことに重要であり、各国の学者によってひろく注目されるところとなつた。このため関君は、第二三回アメリカ・カロリメトリー・コンファレンス(一九六八)、第二回化学熱力学国際会議(一九七一、米國)、パリ大学オルセー分校(一九七五)に特別講演の招待をうけている。なお関君は要請によつて国際的な専門学術雑誌 *Journal of Non-Crystalline Solids* に、上記一連の研究の綜報を寄稿し(一九七五)、ひろく大きな反響をよび起した。たとえば英国の科学雑誌 *ネーチュア* (一九七五)にも、直ちにこの異色で発展性のある新分野の研究が、エッセックス大学の *R. W. Cahn* によつて紹介がなされ、大きな賞讃をうけている。

最初にも記した通り、関君は以上の研究以外にも多方面にわたり、重要な構造熱力学的研究の業績をあげている。

その主なものをあげれば、(一)分子性結晶における分子間相互作用エネルギーの測定、これは同種分子間のファンデルワールスエネルギー、分子間水素結合エネルギー、分子間化合物における結合エネルギーなどを蒸気圧温度曲線の測定から求めたものである。(二)燃焼熱測定による有機化合物の標準生成エンタルピー、化学結合エネルギーの精密決定、この目的のために国際的に最高水準の燃焼熱測定用ボンベ型熱量計を開発した。この研究は現在スウェーデンのルント大学教授 S. Sunner と協同に研究をすすめている。(三)結晶における多形、誘電的その他の相転移に関する構造熱力学的研究、たとえば多形転移についてはすでにあげたシクロヘキサノールには結晶の I、II、III の三相が存在することを確かめ、これらの相のギッブス自由エネルギーの温度曲線を測定して三相間の安定性関係を明らかにした。またとくに世界で最高の高分解能を有する熱量測定用熱量計を開発して、すでに記した塩化第一錫二水化物結晶における二次元的な結晶水の水素結合構造のプロトン配置に関する規則・不規則転移の臨界状況(二二八K付近)の熱容量・温度曲線を微細な点まで分解して示すことに成功した。これは世界で最初の分解例であるが、この知見は転移の理論にとって貴重な資料となっている。さらに第三の例としては、ロッシェル塩の低温側キュリー点付近の熱容量・温度曲線の微弱的な異常を測定して、それが正の異常であることを示したものがあげられる。これは従来の多くの測定者が、その測定の精密度、正確度の不足のため決定的な結論を与え得なかったもので、これまた転移理論に有力貴重な資料となったものである。以上、(一)より(三)の研究の他にも多くのすぐれた構造熱力学的業績がある。

関君は多年のすぐれた構造熱力学的研究の業績によって日本化学会賞(昭和四八)をうけている。また関君はわが国における熱測定学会の創始者としてもその大きな寄与が知られている。

1. I. Nitta & S. Seki: Vapor pressure of molecular crystals. *Nippon Kagaku Kaishi*, **62**, 581 (1941).
2. I. Nitta, S. Seki, & K. Suzuki: Energy of hydrogen bond in tetragonal pentaerythritol. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 63 (1951).
3. S. Takagi, R. Shintani, H. Chihara, & S. Seki: Vapor pressure of molecular crystals. XIV. Sulfamide and diacetylhydrazine. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 137 (1959).
4. I. Nitta, S. Seki, & M. Momotani: Phase transition in pentaerythritol. I. *Proc. Japan Acad.* **26**, No. 9, 25 (1950).
5. I. Nitta, S. Seki, K. Suzuki, & S. Nakagawa: Phase transition in pentaerythritol. II. *Proc. Japan Acad.* **26**, No. 10, 11 (1950).
6. I. Nitta, S. Seki, T. Watanabe, & M. Momotani: Phase transition in pentaerythritol. III. *Proc. Japan Acad.* **26**, No. 10, 19 (1950).
7. M. Momotani, S. Seki, H. Chihara, & H. Suga: Polymorphic phase transition of beryllium oxyacetate. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 325 (1955).
8. T. Yuktoshi, H. Suga, S. Seki, & J. Itoh: Nuclear magnetic resonance experiment on solid hexamethyldisilane. *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 506 (1957).
9. H. Suga & S. Seki: On the phase transition of hexamethyldisilane. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1088 (1959).
10. M. Nagatani, T. Seiyana, M. Sakiyama, H. Suga, & S. Seki: Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1833 (1967).
11. N. Nakamura, H. Suga, H. Chihara, & S. Seki: Phase transitions in crystalline divalent metal

- dicalcium propionates. II. Proton magnetic resonance investigation. Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 291 (1968).
12. T. Matsuo, H. Suga, & S. Seki: Phase transitions in the quinol clathrate compounds. I. The quinol hydrogen cyanide clathrate compound. J. Phys. Soc. Japan, 30, 785 (1971).
 13. T. Ban, H. Suga, & S. Seki: Kinetic study of an irreversible transition between metastable and stable crystalline phases by using Calvet-type microcalorimeter. Nippon Kagaku Zasshi, 92, 942 (1971).
 14. T. Matsuo, M. Tatsumi, H. Suga, & S. Seki: High-resolution heat capacity of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal. Solid State Commun., 13, 1829 (1973).
 15. M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, & S. Seki: Heat capacities of rochelle salt between 230 and 310 K. Proc. Japan Acad., 50, 476 (1974).
 16. M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, & S. Seki: Irreversible phase transitions in potassium ferrocyanide trihydrate and its deuterate analogue. Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 379 (1975).
 17. H. Chihara & S. Seki: Crystal hydrates. II. Thermal transition and dehydration of Ni, Fe, Co, Zn, Mn and Mg sulfate hydrates. Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 88-92 (1953).
 18. H. Chihara, S. Okawa, & S. Seki: Crystal hydrates. VII. The dielectric properties of capillary water in single crystals of $\text{DL-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1373 (1964).
 19. K. Suzuki & S. Seki: Physicochemical studies on molecular compounds. IV. Heats of solution of crystalline quinone, hydroquinone, and quinhydrone into acetone and heat of formation of crystalline quinhydrone. Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 372 (1953).
 20. K. Nakatsuka, H. Suga, & S. Seki: Thermodynamic investigation of solid state polymerization of crystalline tetraoxane to highly crystalline polyoxymethylene: Heat capacities of monomer and poly-

- mer and heat of polymerization. *Polymer Letters*, **7**, 361 (1969).
21. S. Yoshida, M. Sakiyama, & S. Seki: Thermodynamic studies of solid polyethers. I. Poly (oxacyclobutane), $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$ and its hydrate. *Polymer J.*, **1**, 573 (1970).
 22. S. Yoshida, S. Suga, & S. Seki: Thermodynamic studies of solid polyethers. II. Heat capacity of poly (oxacyclobutane), $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$, between 1.4 and 330 K. *Polymer J.*, **5**, 11 (1973).
 23. S. Yosida, H. Suga, & S. Seki: Thermodynamic studies of solid polyethers. III. Poly (tetrahydrofurane), $[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n$. *Polymer J.*, **5**, 25 (1973).
 24. S. Yoshida, H. Suga, & S. Seki: Thermodynamic studies of solid polyethers. IV. Poly (octamethylene Oxide), $[-(\text{CH}_2)_8\text{O}-]_n$. *Polymer J.*, **5**, 33 (1973).
 25. K. Nakamoto, H. Suga, S. Seki, A. Teramoto, T. Norisuye, & H. Fuzita: Solution properties of synthetic polypeptides. XIX. Heat capacity measurements on the system of poly (ϵ -carbobenzyl-oxy-L-lysine) and *m*-cresol in the helix-coil transition region. *Macromolecules*, **7**, 784 (1974).
 26. M. Ikeda, H. Suga, & S. Seki: Thermodynamic studies of solid polyethers: 5 Crystalline-amorphous interfacial thermal properties. *Polymer J.*, **16**, 634 (1975).
 27. K. Adachi, H. Suga, & S. Seki: Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1073 (1968).
 28. M. Sugisaki, H. Suga, & S. Seki: Calorimetric study of the glassy state. III. Novel type calorimeter for study of glassy state and heat capacity of glassy methanol. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2586 (1968).
 29. M. Sugisaki, H. Suga, & S. Seki: Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2591 (1968).
 30. K. Adachi, H. Suga, & S. Seki: Calorimetric study of the glassy state. VI. Phase changes in cry-

- stalline and glassy-crystalline 2, 3-dimethylbutane. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 78 (1971).
31. M. Sorai & S. Seki: Glassy liquid crystal of the nematic phase of N-(o-Hydroxy-p-methoxybenzylidene)-p-butylaniline. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2887 (1971).
 32. K. Adachi, H. Suga, & S. Seki: Calorimetric study of the glassy state. VII. Phase changes between the crystalline phase of cycloheptanol with various degrees of stability. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1960 (1972).
 33. K. Adachi, H. Suga, S. Seki, S. Kubota, S. Yamaguchi, O. Yano, & Y. Wada: Dielectric relaxations in various crystal modifications of cyclohexanol and 2, 3-dimethylbutane. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 18, 345 (1972).
 34. O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, & S. Seki: Relaxational proton ordering and glassy crystalline state in hexagonal ice. Proc. Japan Acad., 48, 489 (1972).
 35. K. Kishimoto, H. Suga, & S. Seki: Calorimetric study of the glassy state. VIII. Heat capacity and relaxational phenomena of isopropyl benzene. Chem. Soc. Japan, 46, 3020 (1973)
 36. M. Sorai & S. Seki: Heat capacity of N-(o-hydroxy-p-methoxy-benzylidene)-p-Butylaniline: A glassy nematic liquid crystal. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 23, 299 (1973).
 37. T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga, S. Seki, & J. F. Nagle: Calorimetric study of glassy state. IX. Thermodynamic properties of stannous chloride dihydrate and deuterate crystals. Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 57 (1974).
 38. O. Haida, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki: Calorimetric study of the glassy state. X. Enthalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice. J. Chem. Thermodynamics, 6, 815 (1974).
 39. H. Suga & S. Seki: Thermodynamic investigation of glassy states of pure simple compounds. J.

- Non-Crystalline Solids, 16, 171 (1974).
40. J. G. Aston, J. J. Fritz, & S. Seki: Organic free radicals in the solid state. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1000 (1957).
 41. A. Kosaki, H. Suga, S. Seki, K. Mukai, & Y. Deguchi: Thermodynamic properties of galvinoxyl radical and its phenol derivative: Mechanisms of the phase transition. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1525 (1969).
 42. M. Sorai, A. Kosaki, H. Suga, & S. Seki: Particle size effect on the magnetic and surface heat capacities of β -Co (OH)₂ and Ni (OH)₂ crystals between 1.5 and 300 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 1, 119 (1969).
 43. M. Sorai, M. Tachiki, H. Suga, & S. Seki: Magnetic and thermal properties of crystals including isolated clusters. I. Heat capacity and infrared spectrum of [Cr₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]Cl·6H₂O crystal between 1.5 and 280 K. *J. Phys. Soc. Japan*, 30, 750 (1971).
 44. N. Arai, M. Sorai, & S. Seki: Calorimetric and magnetic studies of crystalline and glassy bis [N-(β -methoxyallylidene) isopropylamine] nickel (II). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2398. (1972).
 45. M. Sorai & S. Seki: Phonon coupled cooperative low-spin ¹A₁→high-spin ⁵T₂ transition in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 555 (1974).
 46. S. Seki & K. Suzuki: Studies on the heat of solution. I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 63 (1953).
 47. S. Seki, M. Sakiyama, & N. Onodera: Construction of an adiabatic calorimeter for the heat capacity measurement between 80 & 550°K. *Kotai Butsuri*, 3, 210 (1968).
 48. M. Sakiyama, T. Nakano, & S. Seki: Enthalpies of combustion of organic compounds. I. 8-quinol. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1705 (1975).