

理学博士菅 宏氏の「凝相における相変化と緩和過程」

に対する授賞審査要旨

凝相における相転移と緩和過程の研究は、それらの現象において物質構成子間相互作用が最も顕在化する意味において、物性化学における中心的課題である。

菅氏は化学熱力学および構造化学的見地に立って、多種のイオン性結晶、特長ある分子性結晶、金属錯体、中間相としての柔粘性結晶や液晶などを対象にえらび、その分子集団の乱れを定量的に明らかにするため絶対エントロピー測定という課題にとり組んだ。そのため、極低温（0.05 K）から高温（550 K）の広範囲に亘る多種類の断熱カロリメーターを永年に亘り開発、それによるエントロピー測定を主軸とし、必要に応じ分光学的方法や中性子回折等を併用して、(一)永年未解決、あるいは未知であった多数の相転移機構を解明した。更に、(二)非平衡のガラス状態のもつ残余エントロピーとガラス転移点近傍でのエントロピー緩和を定量的に測定、多数の新型ガラス状態を発見、世界に魅けて相転移と緩和現象との交錯関係についてこれまで未知であった新境地を開拓した。

(一) 安定平衡相間の相変化の研究

(a) 結晶中の分子またはラジカルイオンの配向無秩序化や回転現象による相変化を柔粘性結晶、各種アンモニウム塩等について多様式の相変化を発見、それらのエントロピー変化と構造変化の詳しい定量的関係を明らかにした。就中、

これまでに有機化合物にのみ知られていた柔軟性結晶相を無機化合物群についても発見、その結晶内自己拡散現象を見事に捉えた。(b)各種包接化合物については、これまでホスト-ゲスト相互作用に研究が集中していたが、菅氏らはこれまで無視されたゲスト分子間相互作用が重要な役割を演ずる相転移現象を世界で初めて発見すると共に、ゲスト分子の運動状態を明らかにした。(c)誘電的相変化を示す物質群についても独創的研究を行った。そのため、世界最高の高分解能EMXを有するカロリメーターを開発、有名なロッシェル塩の相転移についての三〇年に及ぶ論争を見事に解決した。また各種含水結晶に存在する水素結合網目層状構造について、水素結合のプロント配置の整・不整相転移を研究、その代表例としての $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではエントロピーゆらぎによる臨界挙動を、 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では Ehrenfest の二次転移の最初の実例を、 $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ では典型的な一次転移を見いだすなど、熱容量曲線と水素結合型式の相違との見事な相関関係をはじめ明らかにした。

(二) 液体、結晶、液晶のガラス状態と緩和現象・相変化と緩和過程の交錯関係

通常の無機高分子硫酸塩や金属酸化物の混合物の融液の急冷で得られる「ガラス(材料)」は工学的見地から夥しい研究があるが、菅氏は「ガラス状態」の本性を追及するため、有機・無機低分子の純相を対象として、各種非晶性固体実現法を開発し、それらが示すガラス転移を熱容量測定から捉え、その非平衡性は残余エントロピーおよびガラス転移点近傍でのエンタルピー緩和の定量的測定で確定した。後者の詳しい解析のため断熱カロリメーターを 10^{-6} Hz にわたる超低周波分光計として作動しうるよう開発、それらを用いて約八〇種にも及ぶ過冷却液体、安定・準安定結晶および液晶のガラス状態を発見する一方、同一物質について異なる非晶性固体作製法を適用し、得ら

れたガラス状態の緩和過程の解析から、ガラス状態の階層性を世界で初めて定量的に立証した。

さて、これらの研究の中で、特記すべきは「六方晶水」の残余エントロピーの問題に関するものである。この残余エントロピーを発見した Girouque の説明は Pauling の理論的解釈と対立し、その解決の重要性は Onsager により指摘され、これら三名のノーベル賞学者が関係した半世紀に亘る未解決問題があった。このテーマの解決に関連して、菅氏らは先ず「水」のガラス転移の存在について約三三年にわたる論争に対し、精密なカロリメーターの開発による研究でガラス転移点 (T_{35}) を発見して決着を与え、更にすすんで「六方晶水」のガラス転移点 (T_{00}) を世界に魁けて発見した。これらの開拓的研究をふまえて、更に氷結晶中の水素結合系プロトン運動のガラス転移点以下での鈍化・凍結を解除するために極微量 D_2O のドーピング法を提案し、その試料について T_{25} で一次相転移を発見、ここに世界で始めて残余エントロピーをもたない秩序水 (水 XI と命名) を実現した。その結晶構造 (斜方晶) は中性子回折で明らかにされ、また状態図は独自に開発した高圧型断熱カロリメーターで決定され、 ΔS に比して ΔV の小さいことも確認、ここに半世紀に及ぶ未解決テーマに終止符が打たれた。

以上菅氏の業績は、熱力学的安定平衡、準安定平衡、および非平衡を峻別できる世界最高性能の温度高安定性と測量高分解能を具備したカロリメーター群の開発の成功と、それによるガラス転移と相転移の交錯関係の解明という未踏領域の開拓にその特質がある。その成果は世界各国で高い評価をうけ、ここ二〇年来、世界各国での国際会議や海外大学から五〇回に近い招待講演を依頼され続けている。また国内では日本化学会学術賞、海外では IUPAC・米国カロリメーター会議共催学会で Huffman 賞、さらにロシア科学アカデミーより Kurnakov 賞を受けるなど、世界第

主要な論文リスト

- 1 Nuclear Magnetic Resonance Experiment on Solid Hexamethyldisilane. T. Yukitoshi, H. Suga, S. Seki, J. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 506 (1957).
- 2 On the Orientational Order-disorder Transition in Crystalline Aniline Hydrobromide. H. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 426 (1961).
- 3 Thermodynamic Properties and Order-disorder Phase Transitions of Potassium Cyanide. H. Suga, T. Matsuo, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1115 (1965).
- 4 Self-Diffusion in Some Plastic Crystals. H. Suga, M. Sugisaki, S. Seki, *Mol. Cryst.*, **1**, 377 (1966).
- 5 Phase Changes in Crystalline and Glassy-crystalline Cyclohexanol. K. Adachi, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1073 (1968).
- 6 Calorimetric Study of the Glassy State. IV. Heat Capacities of Glassy Water and Cubic Ice. M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2591 (1968).
- 7 The So-called Polymerization of Vinyl Acetate in the Glassy State. K. Nakatsuka, K. Adachi, H. Suga, S. Seki, *J. Polym. Sci.*, **B6**, 779 (1968).
- 8 Enthalpy Relaxation at the Glass-transition Temperature of Hexagonal Ice. O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 815 (1974).
- 9 Thermodynamic Investigation of Glassy States of Pure Simple Compounds. H. Suga, S. Seki, *J. Non-cryst.*

- Solids*, **16**, 171 (1974).
- 10 Calorimetric Study of the Glassy State. XII. Plural Glass Transition Phenomena of Ethanol. O. Harida, H. Suga, S. Seki; *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 1133 (1977).
 - 11 High-resolution Calorimetric Study on Solid Solutions $\text{SnCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_x (\text{D}_2\text{O})_{2-x}$. M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 716 (1979).
 - 12 Frozen-in States of Orientational and Positional Disorder in Molecular Solids. H. Suga, S. Seki; *Faraday Disc.*, No. 69, p. 221, Roy. Soc. Chem., 1980.
 - 13 Phase Transitions in Some Two-dimensional Hydrogen-bonded Hydrate Crystals. T. Matsuo, H. Suga; *Rev. Inorg. Chem.*, **3**, 371 (1981).
 - 14 Phase Transition in KOH-doped Hexagonal Ice. Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga; *Nature*, **299**, 810 (1982).
 - 15 Orientational and Positional Disorder of Ions and Its Freezing in the $\text{CsNO}_2 \cdot \text{TlNO}_2$ System. K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga; *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 1121 (1983).
 - 16 Ordering Processes in Some Disordered Systems. H. Suga; *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 427 (1983).
 - 17 Calorimetric Study of Phase Transition in Hexagonal Ice Doped with Alkali Hydroxides. Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga; *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1135 (1984).
 - 18 Unusual Glass Transition of Liquid Crystal in *p*-*n*-Hexyloxybenzylidene-*p*-butylaniline. M. Sorai, H. Yoshioka, H. Suga; *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 4, p. 233, Plenum Publ. Corp. N. Y., 1984.
 - 19 The Equilibrium Low-temperature Structure of Ice. A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. Q. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo, H. Suga; *J. Chem. Phys.*, **82**, 424 (1985).
 - 20 Phase Transition and Glass Transition in Rubidium Cyanide. T. Shimada, T. Matsuo, H. Suga, F. Luty; *J.*

- Chem. Phys.*, **85**, 3530 (1986).
- 21 Thermodynamic Aspects of Glassy Crystals: Approaching the Equilibrium Glass. H. Suga; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **484**, 248 (1986).
 - 22 High-pressure Calorimetric Study on the Ice XI-Ih Transition. O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga; *J. Chem. Phys.*, **86**, 5137 (1987).
 - 23 Static and Dynamic Properties of Hydrogen Sulphide in Hydroquinone Clathrates. H. Ukegawa, T. Matsuo, H. Suga, A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark; *Can. J. Chem.*, **66**, 944 (1988).
 - 24 Doping Effect of Benzene on Phase Transitions of Thiophene. N. Okamoto, M. Oguni, H. Suga; *Solid State Commun.*, **70**, 219 (1989).
 - 25 Adiabatic Calorimeter as an Ultra-low Frequency Spectrometer. H. Suga, T. Matsuo; *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 1123 (1989).
 - 26 Thermodynamic Studies of Clathrate Hydrate. O. Yamamuro, H. Suga; *J. Therm. Anal.*, **35**, 2025 (1989).
 - 27 Enthalpy Relaxation in Vapor-deposited Butyronitrile. M. Oguni, H. Hilkawa, H. Suga; *Thermochim. Acta*, **158**, 143 (1990).
 - 28 Dielectric Study on Pure and KOH-doped Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates. O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga; *J. Incl. Phenom.*, **8**, 33 (1990).
 - 29 Phase and Glass Transitions in Isocyanocyclohexane Studied by a Polarocalorimeter. I. Kishimoto, J.-J. Pivovide, T. Matsuo, H. Suga; *Proc. Jpn. Acad.*, **67B**, 66 (1991).
 - 30 Solid State Amorphization and Glass Transition of Tri-*O*-methyl- β -cyclodextrin. I. Tsukushi, O. Yamamuro, H. Suga; *J. Therm. Anal.*, **37**, 1359 (1991).

- 31 Thermodynamic Study of Ice and Clathrate Hydrates. H. Suga, T. Matsuo, O. Yamamuro; *Pure & Appl Chem*, **64**, 17 (1992).
- 32 A Strong Isotope Effect in Phase Transition Behaviour of Ammonium Hexachrotellurate. Y. Kume, T. Matsuo, H. Suga, W. I. David, R. M. Ibberson; *Physica*, **B180**, 594 (1992).
- 33 The Heat Capacity of Solid C_{60} . T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabe, A. Rassat, A. Dworkin; *Solid State Commun.*, **83**, 711 (1992).
- 34 Thermodynamic Study of Ice and Clathrate Hydrates. H. Suga, T. Matsuo, O. Yamamuro; *Pure & Appl Chem*, **64**, 17 (1992).
- 35 Slow Relaxation Processes in Glassy Crystals. H. Suga; *AIP Conference Proceedings* 256 "Slow Dynamics in Condensed Matter" ed. by K. Kawasaki, New York, p.20 (1992).
- 36 Molecular Motion and Phase Transitions of Clathrate Hydrates. H. Suga, T. Matsuo, O. Yamamuro; *Supramolecular Chem.*, **1**, 221 (1993).
- 37 Frozen-in Disorder and Slow Relaxation in Crystals. H. Suga; *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, 463 (1993).
- 38 A Calorimetric Study of Deuteration Effect on the Phase Behavior in $Rb_3H(SeO_4)_2$. M. Fukai, T. Matsuo, H. Suga, M. Ichikawa; *Solid State Commun.*, **87**, 939 (1993).
- 39 Glass Transition of Myoglobin Crystal. Y. Miyazaki, T. Matsuo, H. Suga; *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 303 (1993).
- 40 Thermal Conductivity of the Ih and XI Phases of Ice. O. Andersson, H. Suga; *Phys. Rev.*, **B50**, 6583 (1994).

他二四五篇 計二八五篇