

退官記念講演

UDC 92(Nozaki, H)
541:66.01

工業物理化学とともに35年

A Review of Research Life over Thirty Years with
Industrial Physical ChemistryA Farewell Lecture of Professor Hiroshi NOZAKI to
the Memory of Retirement from Tokyo University

野崎 弘*

Hiroshi NOZAKI

I. 工業物理化学と研究経過

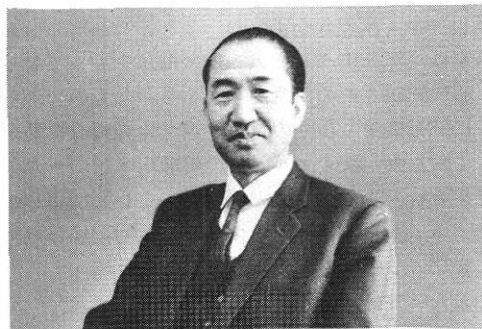
本日は退官記念講演ということでありまして、昭和14年に大学を出ましてから今日まで長期の研究生活をふりかえり、たどりつきました研究のあらましを聞いていただく機会を与えられましたことを所長はじめ諸先生、各位並びにご多用中ご出席を得ました皆様様に心から厚く御礼申し上げます。

もとより失敗を繰り返しながらの拙い研究ではありましたが、長い間探し求めたことが、ひとつには大学人がどうあるべきかの素材としてご批判いただきたいこと、もうひとつには皆様の今後の発展に何らかのご参考お役に立てば幸であると若干時間お聞きとりを願う次第であります。

私の所属しました専門分野は工業電気化学および工業光化学ということになっており、これは電気と光を工業化学に応用するという内容の部門であります。しかし電気や光以外に、熱とか圧力とかその他の外力を含めて、これと化学物質との関連性を工業的に応用するための基礎になる学問、量子力学でも熱力学でもまたその他の基礎学もすべて工業物理化学として用いましょう、そして工業物理化学は機能材料を作り、能率のよいエネルギー変換を作り出し、有利な工業操作システムを作り出し、人類生存のための良い環境を作り出し、計測の根拠をあたえることがその窮極の目的と考えております。

ここで機能材料とはなにか強力な磁性材料とか優れた半導体材料を考えがちであるが広い意味では純メタルを作り出すこともポリマーを作ることも当然機能材料を作ることに入ります。エネルギー変換とは石油をもやして電気をうることもエネルギー変換ですがここでは蓄電池や太陽電池、光合成がそれでありまして、

ではこれらの目的を達するための具体的方法ということになりますが、それには問題の壁に打ち当たったときの処理法というか、単にばらばらな基礎学ではなく



物質をコントロールする、また生かしてゆく別な面からの体系があつてしかるべきと考える。多くの問題を処理した経験をつきつめると、それは物質移動と反応過程の新しい面からの体系だてが必要である。このようなことは誰もが考えることであるが、従来論は事実と合致しない断片論が多くこれを根本的に立直しの体系化が必要と考える。本日は物質移動についてこの体系作りにつとめた結果の一部を述べたい。その前にこれまでめぐりあつた研究経過を聞いていただきたい。

昭和13年に工学部応用化学科の卒業研究にあつて、当時の亀山研究室にぞくし蛍燐光体発光能の温度依存性を研究した。このときの蛍燐光体を扱った初めての経験は後の半導体とか電子写真の研究につながつたと考える。

大学を出て旅順工科大学の講師として、当時応用化学科主任の岡俊平先生のもとで塩類水溶液からの結晶析出、成長の研究をおこなつた。研究の目的は硫酸とか加里肥料塩が取扱いやすく、放置しておいても吸湿固結しない米粒のようにさらさらした粒状の結晶がほしいということでありまして。これにつきましてはこの方面の研究を既になさつておられました今は故人となつておられます岡宗次郎先生にもご教示をいただいております。この研究は兵役入隊のため永くは続け得ませんでした。これによって結晶成長の外径とか粒径の大きさの人為的コントロールはむづかしいものであり、物質にはそれぞれ固有の性格があるものだと痛感した。電気や光を使うわけではなく、物質は自力で外形を作つてゆく。よく考えて見ると結晶核の析出、および成長ということは先程述べました物質移動と反応過程に要約される現象である。まず集合粒子による核の発生、そこへ物質補給のための物質移動過程があり、さらに到達した面での反応過程として処理すべき問題と理解されます。ともかく単純な系でありまして結晶成長は難問題であり、化学としての本質が集中している魅力的な現象である。

兵隊からかえり本郷構内の工学部4号館の亀山研究室にもどつた。当時同窓の瓜生、向坊の諸君が一所で、日本は戦時態勢であつたが、大学人は何を研究すべき

* 東京大学生産技術研究所 第4部

かを教授と共に熱心に検討つづけたものである。亀山先生は大学も国家社会の一員であるから研究をおして国家にご奉公すべきであるとの信念をもっておられた。研究問題もその信念から興えられたものである。とくに航空機材としてのアルミニウムの製造に熱意をもっておられ、私もアルミナの熔融塩電解の研究問題を与えられ、この研究に大学院学生として従事した。このアルミニウム製造工業については30数年たった現在どうなっているかを後に述べたい。

この大学院での研究をしている傍ら、酸素発生剤の研究もあたえられた。これはもとの総合試験所の一室でおこなった。これをまとめた昭和17年に第二工学部ができ、そこに10月助教授として勤務するようになった。ここでは熔融塩電解の研究を続け、とくに第二工学部第1回の学生数君との研究が印象深い。

一方戦争は益々熾烈を極め、物資は次第に欠乏状態になった。有機質爆薬としてのニトログリセリンにも不足するようになった。そのため軍は無機質爆薬の製造を考え問題を大学に持って来た、これは塩素酸塩系爆薬の原料である塩素酸ナトリウムを能率よく作ることである。日本は周囲が海で囲まれており、食塩をとろうと思えばとれる。このNaClからNaClO₃、NaClO₄を作り、更にアンモニウム塩と複分解してNH₄ClO₄の爆薬原料ができる。電気化学からいえばアルミニウム電解が陰極反応であるに対し、このクロレート生成は陽極反応である。戦時中はとくにエネルギーが不足する。これを克服するための研究である。エネルギー節約という命題は今も昔も変わらない。

そのうち1945年終戦となり国防という見地からの研究は民生安定のための研究に切り換えられた。これは衣食住を充足させるための研究である。これに対して工業電気化学および光化学では何に協力出来るかと考えたとき、そのひとつとして食糧増産の肥料を作ることである。硫安の製造ではその原料に大量の水素を必要とする。これを水電解でうるときの電解エネルギーを低くしたい。このためには水素過電圧、酸素過電圧を低くしたい。そこでは過電圧とは何かの電気化学の根本問題に入ってゆくことになったのである。ここで到着した結論も前に結晶成長で述べたように物質移動過程と反応過程を根本から考え直さない限り、従来の知識を断片的に用いていたのでは解決の見込がないということである。

話を前に戻して海水から食塩をとったあとの苦汁から加里資源を確保したいという立場から加里塩を分離する研究をなした。戦時中おこなった電解酸化法を用いKClO₃、KClO₄を作り他塩との溶解度の差から、この加里塩を分離しようとするものである。この苦汁の電解処理に際しては、この中にマグネシウム分を含んでおり、これが電解浴中に出来た次亜塩素酸HClO

と化合して塩基性次亜塩素酸マグネシウムとして容易に沈澱生成することがわかりました。その沈澱物を詳細に分析し組成はMg(OH)₂・HClO・Mg(OH)₂であるとしました。これは緩消毒剤としての用途があります。

以上は工業電気化学としての学部における研究であります。一方講座内容のもひとつの工業光化学では、先日も研究室で話題になったのですが直接大工業につながるものはなく今日に至っている。これは當研究室ばかりでなく世界全般としてもこの傾向にある。しかし研究としては光合成をとりあげた時期もあり、太陽エネルギーを捕えんがため光電池の研究もした。最近になって歴史はくりかえし、エネルギー捕集という立場からわれわれの研究室でもまたほかの研究室でもこの方面の研究が盛んになされています。

光を化学工業の原料として大量使用するとか、太陽エネルギーをコストをやすく捕えることはどこでも成功に達していないのであるが、これに対して光を情報として役立つ研究と工業は大いに発達した。当研究室としては菊池真一先生のご指導のもとに銀塩写真から電子写真へと研究を進めた。當研究室ではSeとかZnOに対して酸化チタンを用いる画像形成法を見出した。この方面の研究は後につけ加えます。

昭和26年3月を過ぎると学部分校としてのつとめも終り、第二工学部は完全に生産技術研究所として産業界に役立つ技術研究をするという研究所となった。外部から様々な依頼研究も入ってきた。これをふるい分けし、工業物理化学部門としては化学物質と外力との関連を工業的に応用するという立場からの研究をおこなった。たとえば電気や光、圧力、温度との物性を工業用機能材料として利用するというものである。この種の研究で主なものあげると、

- 1) 耐圧液状物質　これは液状ガセットで配管や容器の間隙、空隙にあって内部からの100気圧程度の耐圧作用を有する液状物質。温度に対して耐圧作用の変化が少ないことが要求される。
- 2) 耐温粘弾性物質　温度の高低に対して膨張、収縮率を0に近づけたシールまたは粘着結合剤。水分と外気の透過を遮断する。
- 3) 電極界面絶縁導通剤　電気接点剤とよばれ絶縁性有機液体が使われ、金属電極面の変質を保護するか導通時には電気抵抗が0に近く、更に弱電関係では通電時ノイズの発生がないこと、強電関係ではアーークの発生がないことを必要とする。
- 4) 光泳動半導体分散液状体　光に応答する半導体粒子、主として酸化チタンの分散液状物質。画像表示に用いる。

以上がこれまでの概略の研究経過である。そのうちの若干項目について補足したい。

II. アルミニウムの製造について

アルミニウムは戦後年間数万t(1951年3万6746t)の生産からはじまり、それが現在136万5000t(能力では146万t)を生産する。全世界のアルミニウムの生産が1973年1248万tであるから日本はその10%以上を生産する。驚くべき成長生産力としなければならない。需要も建材、家庭電器、電線、車輛と伸びた。鉄鋼工業と並ぶ基幹産業である。このようなAI工業の繁栄は適正な価格による安定供給があったためである。それが昨年石油の値段が4倍となり、電力は1KWhあたり3円から9円と3倍となった。弗化物公害除去のための費用も大きくなり、生産コストは急上昇した。その上悪条件として経済活動全般の不況により需要は減退した。新地金の滞貨が工場にあふれる現状となった。その結果銅材、鉄材との需要の競争ともなった。このような状況でAI工業のゆくべき道は2つとなる。ひとつは高価格であっても、どうしてもAIでなければならぬという機能材料としての需要を開拓すること、もひとつは生産価格を大幅に下げる新製錬法を開拓することである。後者について述べよう。

現在の電解製錬法は電気分解のもつかけられない欠点をもっている。反応が面でおこなわれ、立体的ではない。生産はセミバッチ式となり、そのため時間と労力がかかる。弗化物の公害処理費(2万円/t Al)も小さくはない。これらの欠点をなくす方法として戦後は低原子価アルミニウムの方法というのが提案された。これは鉱石から直接、あるいは一旦粗アルミニウム合金を作り、これに塩素を用いて塩化アルミニウム Al_2Cl_6 として抽出し、これを還元剤のもとに1価のAl化合物 $AlCl$ として取出し、これを冷却するとき Disproportionation (これを異価分配反応と訳す。1価のアルミニウム化合物が $3AlCl \rightarrow 2Al + AlCl_3$ となって1価が0価と3価の原子価の異なる化合物に分配されるという意味)でAlをうるというものであります。カナダのアルミニウム会社が月産1000tの規模で実施すると発表も過去にあったが実用にならないまま今日に至っている。これは還元反応が大きな吸熱反応であるため $AlCl$ の生成が困難のためだと推定される。ALCOAでは1973年のはじめに塩化アルミニウムの電解法を発表した。塩化物浴では弗化物より約300°C低温で操業ができるといっても、塩化物で安定な浴ができるとは思われない。結局NaClの電解となり、できたNaを電解とは別な所で $AlCl_3$ と反応させることにならう。このようなことを考えるとこの塩化物電解法もそれほど有利なものになるとは期待できない。

これに対して全然電解を使わない方法がハンガリー人のC・Tothによって約10年前位から提案されている。プロセスの技術的説明は一応納得のできるものである。

すなわち平面的生産である電解法を用いず鉄鋼製錬型立体的熱的還元を採用するという意味で現製造に要する工程と時間を短縮できる。主反応は塩化アルミニウムの蒸気を作り、これを加圧下に金属マンガンを還元してAl粉末をうるというものである。金属マンガンは $MnCl_2$ となり、これを空気中でもやして MnO_2 とにし、これを炭素還元して金属マンガンにもどすというものである。しかしこの方法もマンガンをを用いるというところに資材の消耗、工程の複雑化となり危惧の念を抱かざるをえない。

最後に残るものは塩化アルミニウムの水素還元である。これは只の水素ではいけない。原子状水素まで活性化された水素還元法である。プラズマその他によるこの原子状水素を工業的に大量作することは現段階では望めない。この原子状水素を作るよりはむしろ昔にかえて連続法のためにはNa蒸気による連続還元が望みがある。このためにはNa製造の能率のよい方法を見つけることである。

またこのような新製法を考えると同時に現在の弗化物浴の電解を徹底的に検討することも当然必要なことである。電解浴電圧が昔は5.5~6ボルトであった。これが現在は4ボルトである。これは電解エネルギー節約のための大変な進歩である。しかしこれを更に1ボルト下げるといことも考えるべきである。すなわちこの浴電圧は水溶液の場合と同様、どうしたら電極面における反応の過電圧を下げるかの問題に帰着します。この過電圧をまだ下げる余地があると考えるものであります。

つぎにAl合金またはスクラップからAlの精製について述べます。あれほど騒がれた低原子価アルミニウムは製錬に対しては役に立ちそうもありません。これに対してAlの精製の方には使用の望みがあると考えます。Alの合金とかスクラップ化された状態からAlを再生することは今後重要なAl地金製造法になると思います。生産コストの30数%も電力費がかかるAl金属をスクラップとして廃棄することはエネルギー的資源の大きなロスである。この精製法に低原子価アルミニウムの液相状態を利用することを提案する。従来低原子価アルミニウム化合物は文献によれば気相しか存在しないということになっている。ところが塩化物浴の液相状態で緑川林造氏による実験があり、更に弗化物浴については第2工学部の第1回の卒業生諸氏の実験がある。これは弗化物浴でも塩化物浴でもその中にAlが大変よく溶け込もうとし、またアルミニウムが別のところに再結晶析出する現象であります。またアルミニウムが浴にとけ込むときは自力による起電力を発生します。このAlの自力による選択的溶解を用いて精製に使用すれば可成り有利な精製法になるのではないかと考えております。

Ⅲ 電子写真工業—半導体の光起電力と画像形成

ファインケミカルの代表として電子写真工業を考えてみることにします。電子写真はこの情報化時代にひとつの大きな産業まで発達しました。今後もまだまだ発展する余地があります。たとえば卓上で小型軽量のコピーマシンが各人の机の上に置かれることになりませう。また図書館から電話線でコピーが出来るようになってはいますが、更に新聞を電波で送って飛行機でも船の上でもこれを読めるようにする。またテレビ画像を記録しておきたいときはその場で記録をうるといった一般大衆が利用しうる写真記録法の開発が今後期待される場所である。そのような今後の発展を期待するためにも電子写真の基礎現象として半導体の光起電力と画像形成との関係を述べたいと思います。

従来半導体の光起電力といえば、半導体のpn接合の結果起電力が出るとしている。ところが半導体の単独物質の中に光起電力が発生することは案外知られていない。これはひとつには外国文献とか書物の知識に頼りすぎる結果と思われる。酸化亜鉛については光起電力の発生が報告されております。酸化チタンについてはこの観測が容易であります。酸化チタンは熔融法で大きな結晶ができ、単独結晶体に光をあて光起電力が発生していることが直接観測できます。0.35ボルトという大きな起電力が観測されております。樹脂にTiO₂をうめこんで光をあてるとこのときも同様0.3~0.4ボルトの光起電力は容易にえられます。蒸着セレン面についても同様光起電力が観測され、その値は0.2~0.4ボルトをうる。

ここで重要なことは光起電力の正負の方向性である。n型半導体では光の当たった処が光電地として正となり、光の進行方向の背部が負となります。もしこのようなP型半導体ではこれと逆で光の当たった面が負で背面が正極となります。この正負の関係は例外なくこのようになります。半導体に光があたると光の吸収は0.1~1μmの厚さの間でおこなわれますのでこの厚みのところに0.1ボルトの電池が埋めこまれたと考えるとよいのであります。この起電力をどのように生かして画像形成にもってゆく必要があります。目的に合致するよう手を加えるかはそれぞれの写真法、表示法でCase by Case。ある場合にはこの光起電力の発生エネルギーを画像形成のため貯えようとし、ある場合には光起電力と他の外力をかみ合せて画像形成にもってゆこうとします。

光起電力を用いる具体的例として電子写真をはじめとしてRS法、光泳動表示法、銀塩写真とぞくぞくその例をあげることが出来ます。これらについて光起電力発生がどのように生かされているかを見て行くことは非常に興味のあることであります。詳しくは今年一

月号の生産研究今日お配りした抜刷に書いておきましたのでご覧いただきたいと思ひます。ごく要点だけをそれぞれの写真法について申し上げると次のようになります。

Carlson方式といわれる電子写真法はよく親しまれているゼロックスとかエレクトロファックスであるが、この方法では半導体面にコロナ放電という操作をおこない、まず固定電荷による帯電を行わせておきます。これに光の映像をあててこの固定電荷をつぶさせるのであります。これが光による画像形成の主プロセスであります。この過程を満足におこなわせるにはどうしたらよいかという光電池の起電力の発生の方向とコロナ帯電とが丁度打ち消すような、つまり短絡するような符号の配置にしておくことであります。そこでSeのようなP型半導体では電子が外に飛び出す方向でありますのでコロナ帯電は正にしておくわけであり、この正負が中和して光による電荷の潜像ができることとなります。ZnO, TiO₂, CdSはみなn型でありますので、これらを感光半導体とした場合はすべてコロナ帯電は負とします。

近年になってCarlson方式の電子写真に半導体の表面に有機質絶縁層を設けた高感度電子写真方式が出てまいりました。通常の電子写真では半導体粒子を絶縁層にうめこんであるわけですが(Seの場合も結晶セレンが無定形セレンの中に埋っていると見做される)この両者を別々の層として密着せしめたものであります。この複合層の方式では電導性のよい半導体を使用することを可能にしたものであります。導電性が大きいとコロナ帯電の保持がむずかしくなる。そこでこの電極保持を有機絶縁体にうけもたせたものである。画像形成のための主プロセスは半導体の光起電力発生であることは両者同じである。

従来電子写真の画像形成にSchaffetが述べているように光導電性からの説明をしているがこれは不満足な説明である。光起電力の発生が主であってこれと光導電性とは区別するべき性格のものであることをここに附言しておきたい。

つぎに光泳動写真法を若干説明します。この光泳動とは液状物質を媒体として、その中で分散状態にある半導体粒子が光を吸収して、その媒体中を光の投射する方向に対して特定方向に泳ぐことであります。外部から電場をかけておき、これに光をあてたとき粒子は刻々と移動しますがこれを顕微鏡下に観察したときの写真の1コマがこの生産研究1月号の表紙の模様であります。面白い模様が次から次と出てまいります。光を切るとこの模様はなくなります。ご希望の方にはこの光泳動の模様を撮影したビデオテープがありますのでこれをご覧いただきたいと思ひます。この光による泳動を液晶表示のような画像の表示にも利用できま

す。その例は抜刷りにも出ています。このときは光が当たって半導体粒子の電荷が反転するように移動します。このとき分散状態にある粒子の電荷は負から正に変るように変化します。この現象に対して酸化チタン粒子のもつ負電荷がまわりの溶媒中の色素が受取るとか、あるいは外部から電場を加えているセル電極に上陸するとかいられております。この光による電荷移動があるかどうか、またそれが絶対必要かどうかの詳細は今後工業物理化学研究室をうけつぐあるいは皆々様が説明することを期待しています。しかし、の電荷移動が有る無しに拘らず、それ以前に酸化チタン粒子が光を吸収し、これによって粒子自体の中に光電池が組みこまれ、これが移動の原動力となっていることは明瞭なことであります。このとき外部から加えられた電極の正負と、光の投射をうけた半導体粒子の面にあらわれる光起電力の符号とは粒子が反撓されて動く移動方向に対して常に合致している事実があり、これは光泳動には必ずしも電荷移動は必要はない（あってもよいが）と私は考えております。

つぎにReduced Silver略してRS写真法について述べます。これは感光体として酸化物や硫化物半導体が使われます。しかし実際には専ら酸化チタン半導体が使われます。銀塩写真と電子写真を合せたような写真法でまだ濃度は十分ではありませんが非常に階調度のよく出る画質のよい画像がえられます。この感光紙は酸化チタンを樹脂に埋めて紙に塗布しただけのものであります。これにネガフィルムの画像を投射して硝酸銀で現像しますとポジ画像をうるのであります。

このときの画像形成の主反応は光の当たった処に銀が析出するということであります。一方この感光紙に光を照射して光起電力が観測されることは前に述べたとおりであります。光の当たった処に光起電力が出て、その点に銀が析出するという事は光のエネルギーをそこに蓄積していることを意味します。測定結果によると光起電力は光を切ったあとも直ぐにはなくならないで分または時間の程度でエネルギーを蓄積しております。また良い画像をうるにはこのエネルギーの蓄積が必要であり、このエネルギー蓄積のために効果的でありますのはシアニン系色素となっております。またこの色素添加によって分光増感も可能であります。このように色素の補助作用はありますが半導体が光を吸収し、充電された電池がそこに形成されこれが画像形成へと導く結果となっております。

もひとつ銀塩写真の感光について述べます。説明するまでもなく感光体は臭化銀がゼラチンの中にうずめられたものであります。この感光体が光の影像をとり込むのですがこのとき臭化銀半導体がまず光を吸収します。今でこそ臭化銀を半導体といってもおかしくはないのですが30年前に私がAgBrを半導体として感光

を処理すべきことを言い出した頃は誰も受けつけてくれない状態でありました。銀塩写真の感光を今から考えると感光の原理は前に述べたRS法の感光原理と全く同じことであることがわかります。ただ半導体としてAgBrにTiO₂ゼラチンのかわりに樹脂が用いられているだけである。増感のための色素も大体同じシアニン系統の色素が効果的であることがわかっております。AgBr結晶はP型半導体であり、これに光が当たると光の当たった面が負極となるようなマイクロ電池、しかも充電状態の電池が形成されると考えてよいのであります。更に銀塩写真では吸収したエネルギーが無限時間保持できるようにAgBr半導体—ゼラチン—色素が作られているというものであります。またこのような機能をもつ構造をとるよう銀塩乳剤は作られていなければならないこととなります。

要するに銀塩写真も光の吸収の第1段階は半導体AgBrの光起電力発生であるとするものであります。

IV 物質移動における化学力

物質が移動する、反応するという事は森羅万象を形作る基本過程であります。この基本過程を説明することが工業物理化学そのものの進歩、解明となる上に、これを用いることによって前に述べましたような我々の窮極の目的を達することを可能ならしめるものと考えております。

ところがこの両基本過程ともこれについて我々のもっている智識は非常に不満足なものであることを痛感します。現象や事実は人間の智識をはるかに上廻っているものがあります。この両過程のうちとくに化学反応過程がわかっていないと思います。物質移動の方は化学反応過程に比べれば簡単のようで実験的、理論的式が出されておりますが、これを詳細に検討しますと多くの問題が残されておることに気づくのであります。本日はこの物質移動における化学力をお話申し上げるのですか詳しいことはお配りした刷り物をご覧願いたいと思います。今日はこの概要を申し上げます。

一体問題はどこにあるかと申しますと物質移動のDriving Forceというものに従来の考え方では化学力というものが入ってこないのであります。経験的な式として物質移動についてNernst—Planck式というのがあります。これには化学力としての化学ポテンシャルの座標の変化がDriving Forceとなるという式はあります。ところが従来の流体力学的考え方からはどうしてもこの化学力が出てまいりません。

しかし実際に見られる現象は単独成分でも多成分系でも従来の物質移動の式には出てこない化学力が存在していることを認めざるをえません。たとえば単独系で温度差だけあり、圧力差はないような同一気体を大きな部屋においたとする。この2つの部屋をパイプで

つないだとする。そうするとその気体はパイプを通して温度の低い方から温度の高い方にたえず流れてゆきます。このとき両室およびパイプの中すべて一定圧力に保たれていることと両室は温度差があるという条件のもとにおける実験であります。従来の物質移動の方程式には両室およびパイプの中がすべて圧力が一定に保たれているとの条件では、たとえ両室間に温度差があっても物質移動は式にはあらわれてきません。

事実は気体は低温から高温へと流れ込みます。これが化学力による物質移動の1つであります。実際にこのような化学力の差からくる物質移動がありながら、式の上には出てこないということは従来式がどうしても何か見落しているものがあり、不完全であることを断定できるものであります。

多成分系については拡散などという身近な現象から物質移動のあることを認めながらも確実な数式的導出は出来ないまま今日に至っております。そしてここで強調し、注意を喚起したいことは、物質移動の起動力というものは単一系とか多成分系であるが故にというところに根源があるのではなく、それぞれ化学力という一本化されたDriving Forceによるということである。従って単一系でも多成分系でもそれぞれの化学力をどうあらわすかが知りたいところである。そして単一系でこの化学力をどうあらわすかを求めることが先決である。多成分系では各成分の積み重ねとしてあらわしうる。これは物理や化学の現象の量的関係は成分単位に分離でき、全体の状態量は各成分の状態量の直線の結合(重疊性)を用いるという経験法則からくるものである。これは量子力学でも熱力学でもみなこの経験法則をとり入れて体系だてられているものであって、これらの学術大系が自然界の現象を記述することにおいて成功していることは自然界の物性はどのように成分単位で整理されるよう作られていると見做しうるものである。勿論全く同じようにはなりません。根本は同一現象の繰り返しである。まず単一系すなわち組成変化のない系でこれを完全に解明することが第一に必要なことであります。

単一系でありますので化学反応はおのずから除外される系となりますが、そのような物質系について、得られました式の中で化学に関係の深い式を示しますと、次式となります。

$$\frac{\mathbf{J}}{\rho} = \mathbf{v} - \xi \nabla(\mu + \varphi) + \xi \eta \nabla \cdot \nabla \left(-\frac{\mathbf{J}}{\rho} \right) \quad (1)$$

ここで \mathbf{J} が空間に固定した座標系内の任意の面の単位面積を単位時間に直角に通過する物質のグラム数であります。 ρ が密度で単位容積中のグラム数であります。 μ が化学ポテンシャル。 φ は物質系に加はる外界からのポテンシャルであります。 ξ , η はそれぞれ座標や時間にはよらない比例係数。この \mathbf{v} は流体の単位量あ

たりの運動量で、むろん時間と座標の関数である。

$-\frac{\mathbf{J}}{\rho} = \mathbf{u}$ としますと、この \mathbf{u} は固定した任意の面を通過する物質の速度となります。この \mathbf{u} と \mathbf{v} とを以上のような定義のもとに方程式をたて、それぞれの関係式で質量保存、運動量保存、エネルギー保存それに熱力学の関係式を使いますと(1)が自然と出てまいります。

この式が孤立系力学と集合系力学を融合させた物質移動の式で、多くの内容がこれに盛り込まれていると考えております。

いま求めたいのは物質流束 \mathbf{J} である。(1)には運動量 \mathbf{v} が入っている。これを消去すると次式となる。

$$-\nabla \varphi - \frac{1}{\xi} \nabla \cdot P \mathbf{1} + \eta \nabla \cdot \nabla \left(-\frac{\mathbf{J}}{\rho} \right) - \frac{\mathbf{J}}{\rho} \cdot \nabla \left\{ \frac{\mathbf{J}}{\rho} + \xi \nabla(\mu + \varphi) - \xi \eta \nabla \cdot \nabla \left(-\frac{\mathbf{J}}{\rho} \right) \right\} = 0 \quad (2)$$

上式はやや複雑な式となり、ふだん経験する事実を直観的にこの式で処理するというわけにはゆかない。この一般的な \mathbf{J} の式は3次式である。このことは外力と物質流束との関係が3次曲線となりうることを示している。

(2)では複雑なので(1)に戻って論ずることにする。 \mathbf{u} は単位量の運動量である。それに ρ をかけた $\rho \mathbf{u}$ は単位容積のもつ運動量である。 \mathbf{J} は物質流束である。この定義からも \mathbf{J} が $\rho \mathbf{u}$ にひとしいなどとおくことはできない。ところが従来の解析の過程をみると結果的に \mathbf{J} と $\rho \mathbf{u}$ とは一般にひとしいとしている。この結果 \mathbf{J} の起動力に化学力が入ってこないようになってしまった。その他事実と照し合せ矛盾も出て来た。たとえば

(a) 前に述べた温度差だけあり圧力差のない物質移動というものは出てこない。一般に化学ポテンシャルの差による物質移動は出てこない。

(b) \mathbf{J} と $\rho \mathbf{u}$ とをひとしいとしてエントロピー生成を求めると外力たとえば電場でも重力の場でもこれによるエントロピー生成は出てこない。このことは外力による物質移動は常に可逆的におこなわれ、不可逆性はないということである。これは事実と反する。

$-\frac{\mathbf{J}}{\rho} = \mathbf{u}$ と \mathbf{v} とを同一視ないということは当然のことながら、このように区別することによって不合理はすべてなくなる。 \mathbf{u} と \mathbf{v} との差が非可逆性を示すものであり、これが筆者による物質情報でもある。

われわれ化学関係者の接する物質移動の現象は \mathbf{v} が殆ど0に近いかあるいは場所的に一定としてよい現象である。 \mathbf{v} がそのような性格をもつとすると(1)を用い

(a) 右辺第3項を省略するとオームの法則、Fickの法則など導出される。このような流束と起動力との直線関係がなりたつことがこのような条件のもとである。

(b) 右辺第3項までとって考えると \mathbf{u} が $y = a + by$

の形の微分式となって、よくわれわれの経験する $\frac{J}{\rho}$ と外力との関係が $\exp(C\phi)$ のごとく指数関数になることがこの式から容易に進定される。

(c) また η の係数であるがこれは配付プリントの(24)の各項における係数であって、物質移動がおこなわれる構造的条件によってその符号は負ともなります。そうしますと $-\frac{J}{\rho}$ は場所的に周期関数となります。

η は外部と interaction があることを示すもので、たとえば薄層クロマトグラフのように吸着引力の大きい固体粒子間隙を物質が通過するときはその通路によって周期的に物質が集積することがあることと(1)が関係があるのではないか。また細管内の流体の移動でも周期的移動(座標のまた時間的)がしばしば見られる。これも(1)に含まれよう。

(d) (2)の ν が場所的に変化があるようなときは $-\frac{J}{\rho}$ は座標 x に対して一般に3次曲線となる。これに相

当する現象の例として、ポーログラフの極大現象、膜実験であられる *flip-flop* の振動現象、それから電気化学の電極界面や半導体の界面でおこる駱駝のこぶ型電流電圧曲線などをあげ得よう。

ひとつのシステムがその機能を十分に果たすことにも、また化学反応の有無に拘らず新しい物的システム形成に対しても物質移動は重要な役目をもっている。

私の話はこれまでと致しますが、定年退官まで長い間この東大生産技術研究所に勤め得ましたことをいたく喜びとし、これひとえに諸先生、諸先輩、皆々様のご懇情とご鞭撻によるものと深い感謝を捧げます。

また私の生涯のうちの今日の佳き日に、ご多忙中ご出席賜り、最終講義をご静聴いただきました諸賢、各位に万感をこめて重ねて厚く御礼申し上げます。

(1975年3月26日)

