

ミニレビュー

Surf's Up

マイクロスケールにまつわる科学の潮流と展望

巽 大輔



自然科学を探求することも、芸術や文化と同様、流行り廃りがある。流行りのときは人々に注目され、それに携わっている者たちには活気があふれているが、一旦廃れるといつの間にか見向きもされなくなってしまふ。そして歴史は繰り返され、以前流行っていてその後長い間注目されなかったことが、再び脚光を浴びることもしばしばである。そんな時、人々は言う「また波が来た！ (Surf's up!)」と。そう、人々の営みはまるで押し寄せる波のようでもある…。

波の存在を理解するため、少し歴史を遡ってみよう。木材科学ではなくて恐縮なのだが、筆者の研究領域が高分子であるので、よりマイクロな世界に目を向けてみることにする。さて、今でこそマイクロな世界というと原子や分子は当たり前だが、今から120年前は、まだ原子や分子の存在は認められていなかった。アトムという言葉はギリシア哲学を起源としているものの、それが本当に「ある」とは、わずか百年そこら前でさえ人々は考えていなかったのである。では、その時代は何が流行りであったのか？

19世紀末から20世紀はじめにかけては、人々の目がようやく「よりマイクロへ」と向けられた時代であった。1877年、ボルツマンは、原子や分子のレベルからマクロな熱力学パラメータであるエントロピーが導き出せるとして、有名なボルツマンの原理 $S = k \ln W$ を提唱した (S はエントロピー、 k はのちのボルツマン定数、 W は原子や分子の取りうる状態数)。しかし、このことでマッハやオストワルトらをはじめ原子説を信じない面々と長きにわたる激しい論争を繰り広げることになる。そんな中、1900年のプランクの量子仮説がマイクロな世界への扉を開いた。しかし、そのプランク自身でさえ、自ら導いた「エネルギーがとびとび (量子) である」という解釈には

懐疑的であったといわれている。そして迎えた1905年、若きアインシュタインは特殊相対性理論、光電効果、分散系の粘度、ブラウン運動といずれも画期的な論文を世に放った。

相対性理論は彼の代名詞的成果の一つ。光電効果の論文は、のちに量子力学へとつながり、彼にノーベル賞をもたらすことになる代表作。しかし、ここで注目してほしいのは、あとの二つである。「分散系の粘度」や「ブラウン運動」は、彼の華々しい業績の中では地味な印象を受ける。しかし、これらは言うなれば時代の最先端であったのである。

20世紀初頭は、今でいう物理化学が当時の最先端科学のひとつであった。先述のオストワルトは、物理化学を確立した人物として知られているし (彼の考案したオストワルト粘度計は現在も使われている)、のちに量子力学の建設に重要な役割を果たすポーアやシュレーディンガーも当時は表面張力の研究をしていた (彼らの研究は現在のコロイド科学の教科書にも掲載されている)。ということで、アインシュタインの「分散系の粘度」や「ブラウン運動」も、当時の流行を反映したものといえる。

歴史に「たら」「れば」は無用だが、もしアインシュタインがブラウン運動の理論をもう少しだけ早く世に出していたら、もしかするとボルツマンの悲劇的な人生は変わっていたのかもしれない。すなわち、アインシュタインはブラウン運動に理論的説明を与え、コロイド粒子がブラウン運動で揺動するのは粒子のまわりに熱運動する水分子が存在するためであるということを証明したのである。かの論争に疲れ果てたボルツマンが自ら命を絶ってしまったすぐ後に、ペランがアインシュタインの理論を実験的に証明し、アボガド数と正確に求めることに成功した

(1908年)。これをもって、原子あるいは分子の存在は確固たるものとなった。もしボルツマンがそれを聞いていたらどんなに喜んだことだろう。

コロイドという顕微鏡で見えるスケールの粒子を用いて、目に見えない分子の存在を知るというのは、今から考えても画期的である。現代的な言い方をすれば、「コロイドをプローブとして用いる」と言ったところか。ここで、そのブラウン運動の美しい式 (Einstein-Stokes の式) を記載しておこう。

$$D = \frac{RT}{6N_A \pi \eta a} \quad (1)$$

ここで D は拡散係数、 R は気体定数、 N_A はアボガドロ数、 η は分散媒の粘度、 a はブラウン運動している粒子の半径である。つまり、粒子の半径さえ求めれば、変位の自乗平均 $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ より、“分子”の定数であるアボガドロ数が求まるという仕組みである。右辺の分子は“分子”がもつエネルギー、分母が粒子の動きにくさを表しており、ミクロ (分子) とマクロ (分母) が混在しているところがおもしろい。ボルツマンの原理も然りだが、これほどまでにシンプルな式がミクロとマクロの架橋になっていることに驚嘆せざるを得ない。

こうして、コロイドに端を発したミクロの科学は、人々をより小さな世界へと導くことになった。アインシュタイン以降、ボーアの水素原子モデル (1913年) およびド・ブロイの物質波 (1924年) で機は熟した。1926年にシュレーディンガーは、彼の名を冠することになる波動方程式を生み出した。これは、当時の物理学者にもなじみ深い“波”の形式であり、量子力学を記述する定式として広く受け入れられることになる。まさに「波が来た！」のである。

原子や分子の存在が認められていなかった頃から、四半世紀を経て一気に原子の中身までも記述できるようになった。さらにミクロへの旅は続く。原子→原子核→陽子・中性子…と、人々は自然の階層構造を明らかにしてきた。湯川によって拓かれた素粒子論を発端 (1935年) として、今日では、陽子や中性子は“素”粒子ではなく、さらに下の階層にクォークがあることが知られている。

ところが一方で、同じくコロイド科学を親に持ち、別のスケールに成長していった学問がある。それが高分子科学だ。20世紀初頭に人々がようやく原子や分子の存在を認めたのは先述の通りである。しかし、それが共有結合で長くつながった「巨大分子」が存在するとは認めようとはしなかった。そんな中、巨大分子 (以降、高分子と呼ぶことにする) の存在を世に認めさせようと孤軍奮闘していた人物がいる。シュタウディンガーである。量子力学を完成させたシュレーディンガーとは、名前の語感とその活躍した年代 (1920年代) が妙に一致している点がおもしろい。また、ボルツマンが四面楚歌の状態で世の中に原子の存在を認めさせようとしたのと経緯が似ている。しかし、ボルツマンとは違い、シュタウディンガーは生き抜いた。そして、高分子を認めない敵 (ミセル説: 高分子は存在せず、それは分子凝集体であるとする説。その端を発したのは、なんとあのオストワルトの息子である!) と闘ったのである。

シュタウディンガーのおもな論敵はマイヤーであったが、マイヤーといえばX線回折 (これも当時の最先端科学であった) を用いて、セルロース結晶の単位胞 (unit cell) を決定したことで有名である (一昔前の木材化学の教科書によく載っている、あれである。) マイヤーは、単位胞を縦にせいぜい10個程度並べた長さが分子の長さであると主張した。これは、セルロース溶液中の粒子 (分子) の拡散係数からその程度の値が求められるからである。彼らは、シュタウディンガーが提唱する高分子を“分子の凝集物”であるとして反論した。

これに対して、シュタウディンガーが切ったカードもなんとセルロースであった。硝酸セルロースを溶液にし、その粘度を測定したのである (例のオストワルト粘度計で!)。その結果、溶液の比粘度と分子量の間には次の関係があることが見いだされた。

$$\eta_{sp}/c = KM \quad (2)$$

ここで、 η_{sp} は溶液の比粘度、 c は濃度、 K は定数、 M は分子量である。この式は、現在 Mark-Houwink-櫻田の式として広く知られている次式

$$\eta_{sp}/c = KM^\alpha \quad (3)$$

の原型である。 α の値は、溶液中の高分子の形状によって0から2まで変化するのだが、セルロース誘導体に関しては α がほぼ1であるものが多い。これが意味するところは、セルロースの分子鎖がやや剛直（半屈曲性という）であることに起因している。偶然にも $\alpha = 1$ の試料を用いたのは彼にとって非常にラッキーであったが、もしかするとシュタウディンガーに対して勝利の女神がそれを使うようにそつとささやいてくれたのかもしれない。

かくして、分子量 M が巨大であることが世に認められた。論争に使われたアイテムが双方ともセルロースであったのは、セルロースに携わっている者としてはなんだかうれしい気がする。さて、シュタウディンガーは、その後およそ25年を経て1953年にノーベル賞を受賞した。もうこの頃にもなると、現在の高分子科学の基盤がほぼできあがっていた。そして、かつてコロイド科学に従事した人々も、この頃にはその多くが高分子科学に移っていった。コロイドの波が引き、高分子の波が来たわけである。こうして、私たちの生活には高分子材料が大きな地位を占めることになった（今も、私は高分子でできたキーボードをたたいてこの原稿を書いている）。この頃の高分子科学の確立に中心的役割をはたしたフローリーも、およそ25年を経て1974年にノーベル賞を受賞している。フローリーの著作を見ると、すでに現代の高分子科学の教科書とほとんど変わらないことに衝撃を受ける。

時は流れて1991年、高分子の分野からもう一人のノーベル賞受賞者が出た。その人の名はド・ジェンヌ。彼はもともと超伝導などの現象をミクロな視点（量子力学と統計力学）で探求する物性物理学の仕事をしていて、突如、その研究内容を高分子、コロイド、液晶といった、今でいう“ソフトマター”にくら替えした。そもそも、ソフトマターという用語は彼が最初に用いた言葉である。ここに来て、コロイド科学から派生して発展した二つの学問、すなわち量子力学と高分子科学が再び融合することとなったわけである。彼は、物性物理学の分野で用いられてきた理論を次々にソフトマターに展開し、マタ

ーたく間に（すみません、ダジャレです）時代の寵児となったわけである。おかげで、いったんは波が引いてしまったコロイド科学にも、再び波がやって来ることとなった。

なお、筆者もド・ジェンヌ氏の教科書（Scaling Concepts in Polymer Physics: 邦訳、高分子の物理学—スケーリングを中心に）にはずいぶんお世話になった。親日家の彼は、過去にたびたび日本を訪れた。大柄でおしゃれな彼が講演するさまは、なかなか格好がよく、自分もそうなりたいと羨望の目で見つめたものだ。ちなみに、筆者が会ったことがある他のノーベル賞受賞者は、クォーク六元モデルで有名な益川敏英氏である。京都大学で彼の講義を聴いて、質問に行った時のこと。「先生、これがわかりません」「わからんでいい」「じゃあ、がんばります」「がんばらんでいい」というやりとりを交わしたのが印象に残っている。後のノーベル賞受賞記者会見時の「うれしくない」を彷彿とさせるが、このあまのじゃく（失礼！）の背後には、氏の愛情があるのである。「わからんでいい」の背後には「そのうちわかるようになるから」が、「がんばらんでいい」の背後に「楽しくやんなさい」が込められているのである。

さて、この100年のあまりの間の、ミクロな世界に寄せては返す波を見てきた。それでは、現代はどうか？さらなる展望は？ということになる。現在注目されているのは、分子よりも大きなスケールで、かつバルク（マクロスケール）よりも小さなスケールである。これをメゾ（meso: 中間の意。湯川の間子も陽子と電子の中間の質量をもつため meson と名付けられた）スケールという。ド・ジェンヌのおかげで再び波が訪れたコロイドがまさにそのスケールであるといえよう。その代表格は、まず超分子だ。かつて、マイヤーが提唱した“分子の凝集物”はシュタウディンガーによって棄却されたのであるが、正真正銘の“分子の凝集物”が超分子という名前を与えられ、機能材料として脚光を浴びている。そしてもう一つはナノファイバーである。

セルロースナノファイバーの勢いは、もはや説明不要であろう。まさに大波が来ている感がある。筆者もこの波が来る前に、セルロース繊維分散系やセルロース溶液の粘度測定（オストワルト粘度計も使った！）などに携わっていた。自分が手掛けているときは、正直、「いまさらコロイド系の粘度測定なんてちょっと時代遅れとちゃうん？」と思いつつやっていた。（誤解を招かないように断っておくと、この研究そのものは非常に楽しかった。）そして気が付くと、大波がやって来たのである。周回遅れで先頭になったような感じがした。それではと、普通ならばその波に大いに乗ればよいのであるが、性格があまのじゃく(!)ゆえ、波が来たとき波にはあまり乗る気がしなくなるのである。おかげで波高の上昇とは裏腹に、うだつが上がらぬままである（苦笑）

さて。表題は、ビーチボーイズの楽曲の名前を拝借した。ビーチボーイズといえば、1960年代にビートルズと並んで時代を席捲し、サーフィンを歌った楽曲等で有名である。しかし、リーダーでありコンポーザーでもあったブライアンウィルソンは、その絶頂期に疲弊して精神を病んでしまう（このあたり、あのボルツマンと印象が重なるところがある）。そしてこのギリギリの精神状態の時代に彼が作ったのが、表題の Surf's Up である。おなじ“波”を扱った楽曲ながら、最初期の Surfin' USA などとは比べものにならないくらい楽曲のレベルが高く、かつ美しい。筆者は、この曲を聴くたびに、「しんどいときにも（このような良いものを）生み出せるはずだよ」と励まされる思いがする。まさに筆者にとって座右の曲である。ちなみに、ブライアンウィルソンは、その後、長い長い療養期間を経て完全復活（ボルツマンのような悲劇が訪れなくてよかった）、先日は73歳にして日本のステージにも立った。彼の栄光と挫折、そしてそれを乗り越えたからこそ放てる輝きを目の当たりにして、涙が止まらなかった。さあ、自分も負けじと荒波に漕ぎ出そう。その先にある、まだ見ぬ波を見据えつつ…。

メソスケールは、これからの発展が期待できる研

究領域である。このスケールとは、もちろん空間スケールのみならず、時間スケールも含む。個々の現象論が先行する中で、それらを包括する式(1)のようなエレガントな考え方が展開できるかが当面の鍵となるだろう。また、その解析に使われる道具は、小角散乱（空間スケールの解析）とレオロジー（時間スケールの解析）が考えられる。どちらも少々つつきにくい印象があるので、一般には敬遠されがちかもしれない。しかし、筆者は先述のとおりあまのじゃくなので、人がやりたがらないことをやりたがる性格である。ということで、農学部ではそれほどメジャーとはいえない小角散乱とレオロジー（と、ときどき量子力学）をメインツールに据えてきた。せつかくそのようなツールを持っているのだから、それを生かして微力ながら人様のお役に立てればと願う今日この頃である。

この小文は、2012～2013年に九州大学農学部で開催された Young Agri-Scientist Seminar での講演（現代の琵琶法師と称し、ギターを弾きながら漫談形式で行った）を元に加筆したものである。加筆はできるのだが弾き語りを紙面に載せられないのが少々残念である。なお、その Seminar も、この木科学情報への寄稿も、九州大学の清水先生のお声掛けによる。清水先生に感謝申し上げる。

参考文献（個々の文献番号は付さないが、以下の図書を参考にした。）

- D. リンドリー、ボルツマンの原子—理論物理学の夜明け、松浦俊輔 訳、青土社（2003）。
- E. セグレ、X線からクォークまで—20世紀の物理学者たち、久保亮五、矢崎裕二 訳、みすず書房（1982）。
- H. スタウディンガー、研究回顧—高分子化学への道、小林義郎 訳、岩波書店（1966）。
- P. J. フローリー、高分子化学（上）（下）、岡 小天、金丸競 訳、丸善（1955）（1956）。
- P-G. ド・ジェンヌ、高分子の物理学—スケーリングを中心にして、高野 宏、中西 秀 訳、吉岡書店（1984）。
- 日本化学会 編、コロイド科学実験法、丸善（1996）

（たつみ だいすけ：九州大学大学院農学研究院）