

良きパートナーとの出会い

—新発見や研究の新展開—



随 筆

金 丸 文 一*

(1) はじめに

私が大学院の修士課程を終えてから福井工大に赴任するまで、企業の研究所や大学など、実に7つの研究グループを移り変わり、それぞれ特徴のある研究環境の中で研究生活を送って来た。その間、私とは少し専門分野や研究手法が異なる多くの研究者と同じグループ仲間として交流し、それまでに経験していなかった新しい知識や研究手法を学ぶ機会を持つことが出来た。よく人から、「君の専門は何ですか」と尋ねられることがあり、返答に窮したことも多々あったが、自分の研究分野に新しい研究手法や考え方を取り入れられたこと、多くの優れた研究者と知り合えたことなど、それぞれの時と場所で良い研究環境に恵まれたことを感謝している。また同時に、研究分野や研究手法が異なる研究者間の密接な交流や目的意識の共有が、新しい研究の芽を生み出し育てるのに、いかに役立ったかを改めて感じさせられている。そのような訳で、ここでは先ず最初に、分野の異なる研究者の関わりから生み出された新しい発見のエピソードについて紹介したい。

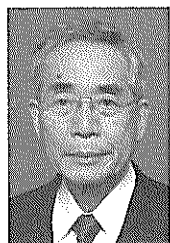
(2) 電話機の発明¹⁾ —ベルとヘンリーの出会い—

私が最初に就職した松下電器産業(株)の無線研究所で、多くの事柄を教わった城阪俊吉所長(当時、その後同社副社長)の著作「エレクトロニクスを中心にした年代別科学技術史」¹⁾の一部に、通信技術

の発達の課程が、その時々科学技術の発達と関係させて分かり易く記述されている。詳しくはその著書を参考にして頂くとして、電話機の出現に至った経緯を簡単に紹介したい。電信装置の開発はゼメリングの電気化学的電信機の発明(1908年)に端を発し、その後エルステットなどの研究から電流で磁針が振れることが明らかになると、直ちに電磁検出器を利用した電信機に発展(シリング、ホイーストンなど)、次いで、電磁石による振動板を用いた音声伝達の原理が発表(ブルーサル、ライスなど)されて電話機の発明へと繋がっていった。その間に、ベルは一本の電線に周波数の異なる電流を流し、それを独立に取り出す技術に成功していた。ベルは、その技術をベースにした電話機の着想を電気振動の発見者であるヘンリーと話し合う機会があり、それが電話機の研究の成功に結びついたと言われている。後になって、ベルが「ヘンリーの激励がなかったら研究の成功は無かっただろう」と述懐していることから、良き研究の理解者で、違ったサイドからの知識や技術的アドバイスが研究を成功に導く大きな役割を果たしたことが伺い知れる。

(3) Ar元素の発見²⁾ —レイリーとラムゼーの出会い—

次にAr元素発見の逸話を簡単に紹介したい。この発端は、物理学者のレイリーによる窒素ガスの密度の測定に係わる不思議な実験結果(?)に始まる。レイリーは、空気中の酸素を金属の酸化反応によって選択的に除去した残留ガス(レイリーは窒素のみと考えた)の密度と、酸化窒素や亜硝酸アンモニウムなどの窒化物の熱分解で得た窒素ガスの密度との間に顕著な差があることを見出した。この現象を化学者のラムゼーに相談し、その謎解きを依頼した。ラムゼーは種々の実験の中で、空気中の酸素ガスを先ず除去した後、さらに窒素ガスをも除去(Mg金属をガス中で加熱し、残存窒素ガスを固体のMg₃N₂として除去)したにも関わらず、なお何かのガスが残



* Fumikazu KANAMARU

1932年8月生
1956年大阪大学理学部化学科卒業
1958年大阪大学大学院・理学研究科・無機及び物理化学専攻・修士課程修了
現在、福井工業大学(環境・生命未来工学科)、教授、理学博士、固体化学、無機材料科学
TEL 0776-22-8111(内2015)
E-Mail kanamaru@ccmails.fukui-ut.ac.jp

存すること、また、そのガスが不活性で反応性に乏しく、密度が窒素の1.5倍であることも発見した。分光の実験結果も併せて、残留ガスがArであることを確認、それが希ガス元素の初めての発見であった(乾燥空気中のArの体積百分率:0.930%)。その後、He, Ne, Krなどの希ガスが次々と発見されることになるが、その一つであるHe元素は、現在超伝導技術の応用になくはない冷媒(液体He)として重要な役割を果たしている。

このAr元素発見のエピソードでも、専門分野の異なる研究者間の密接なコミュニケーションが重要な役割を果たしているのを見て取ることができるが、それに加えて、ガスの密度の高精度の測定や微量Ar元素の分離・精製など、正確で、信頼できる実験結果や測定データが如何に必要かつ重要であることを示唆しており、実験屋としては常にそのことをしっかり噛み締めておかねばならないと改めて感じさせられている。

(4) 高原子価遷移金属酸化物の合成 —数G Paの超高酸素圧の発生—

前述の電話機やAr元素の発見とは話のスケールが比較にならない程小さく、しかも私自身に関することで恐縮であるが、研究分野や研究手法の少し異なる人達との共同研究で体験したことを物質合成を例に述べさせて頂きたい。

最初に社会人として勤務した前述の無線研究所では、材料解析グループの一員として磁性体や誘電体などの結晶構造や熱的性質に関する解析を担当することになった。しかし、研究所の研究・開発の対象としているエレクトロニクスセラミックスに関する知識は皆無であった。その様な状況の中で、試料の解析に当たって、依頼者から当該材料で「なにが問題になっているのか、その問題を解決するにはどのような情報を必要としているのか」などについて懇切丁寧に教えられている間に、結晶化学(化学組成、合成条件、結晶構造; 化学結合などが相互に関係する学問領域)の諸要素が性質に大きく影響すること、特にペロブスカイト型酸化物を中心に、結晶構造の特徴を反映する物性(強誘電性、圧電性など)が、主成分の遷移金属イオンの電子状態や添加元素の種類や量によって顕著に影響を受けることが臆気ながら理解できるようになった。無線研究所で得た

多くの事柄は、私にとって大きな財産で改めて当時の仲間感謝の念を深めている。大学に赴任後も、ペロブスカイト系酸化物を研究対象の一つとして採り上げたのも、この体験が大きく影響していた。その中で、第1遷移金属イオンを主成分とするペロブスカイト型化合物の研究では、先ず、Co(IV)、Fe(IV)およびNi(IV)など、高原子価のイオン状態を安定に得ること、さらに、酸素欠損量を厳密に制御した化合物を合成することなどが必要であった。

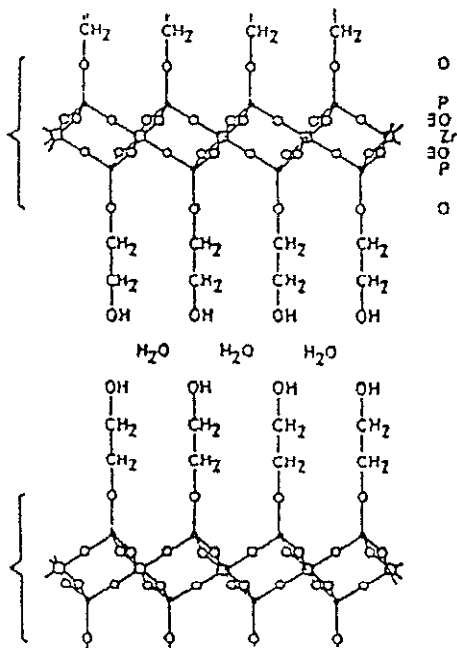
そのためには、合成時に高い酸素圧(数万気圧)を発生・制御することが不可欠であるが、運良く高压合成の小泉研究室に籍を置くことが出来、島田昌彦氏(東北大退官後、現秋田高専校長)や小平公平氏(北大教授)らの助けを受けて数万気圧までの高酸素圧下の反応が可能になり、SrNiO₃やCaFeO₃などの高原子価状態の金属イオンを含む多様なペロブスカイト型化合物を合成することが出来た。高压酸素ガス発生技術の詳細は省略するが、原理は実に単純で、安定化ジルコニウムの隔壁で分離した過酸化物と反応系原料をカプセル中に封入し、それを六方アンビル型高压装置内にセットした後加熱して過酸化物を分解させ、発生する酸素ガスを固体圧で圧縮するだけで良く、過酸化物の量が多ければ印加する固体圧にはほぼ等しい酸素圧を得ることが出来る。この手法はその後、酸化物系高温超伝導体の合成に広く利用され、我々もSr(La)CuO₂の高压合成に成功したが、その超伝導臨界温度は44Kで、電子系超伝導体では高いレベルの値と思っている。高酸素圧を発生させるには、何万気圧もの固体圧を安定に発生する必要があるが、高压合成の研究グループの一員として研究が出来たことは大変幸運であったと思っている。

(5) 共有結合性インターカレーション化合物 —無機層表面への有機分子の枝接ぎ—

少し珍しい化合物であるが、無機層状化合物の層間に有機分子を吸着したインターカレーション化合物(層間化合物とも呼ばれ、今流行のナノ物質のはしり(?)について述べて見たい。このタイプの複合体の研究は、地球科学の分野で粘土鉱物を同定する手段として行われていた。私が層間化合物の研究に係わるようになったのは、ペンシルバニア州立大学の鉱物化学のグループで、粘土-アミノ酸複合体(生命の起源に関係するよと言われ、つつい喜んで研

究に参加)の結晶構造の解析をしたのが発端である。帰国後は、ホスト層状物質に粘土鉱物以外の無機層状化合物を主に用い、有機分子のインターカレーションによって発現する性質に研究の重点を置いた。例えば、絶縁体で層状構造のFeOClがピリジン分子をインターカレートすると、電気抵抗が1ohm・cm程度になり、実に8桁以上も増加する導電性の解析、また、層間の2次元反応場を利用し、立体構造を制御した導電性配位高分子の合成と特性付けなど、物性面や材料面での研究にシフトして行った。我々の最初の研究仲間は無機化学分野の者ばかりで、どうしても興味がホスト役の無機化合物中心で磁性や電気性質に向き勝ちであったが、高分子化学科出身の山中昭司氏(現広島大・教授)がグループに参加後は、層間吸着する有機分子に着目した研究にも分野を広げることが出来た。エチレンオキシド(CH₂CH₂O)とリン酸ジルコニウム(Zr(HPO₄)₂)との層間化合物はその一つで、一枚のZr(PO₄)₂無機層の上下にCH₂CH₂OH分子を共有結合で枝接ぎしたタイプの複合体を合成することに成功した。この化合物はクラフト型のナノ無機有機複合体の最初の合成例と思っている。

このような層間吸着した有機分子の挙動に重点をおいた研究の延長上で、アミン(反応触媒)ーモノリオナイト層間化合物を利用して、エポキシ系成

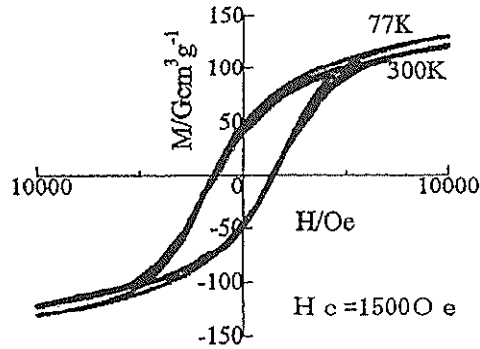
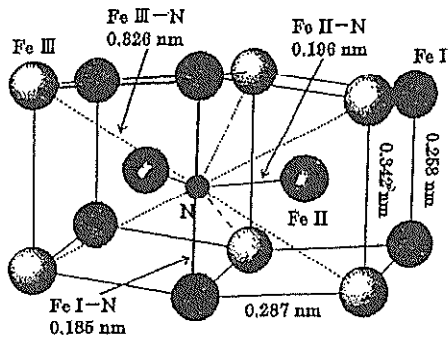


Zr(O₃POCH₂CH₂OH)₂の構造模型

形体原料の保存安定性や成形体の強度を向上させる研究を安達新産業(株)と共同で研究し、その後、同社でその実用化に成功している。

(6) 高飽和磁化を持つ窒化鉄の合成 ー鉄中の窒素原子の拡散挙動の把握ー

最後に、 α -窒化鉄(Fe₁₆N₂)について紹介したい。1972年にTakahashiとKimによってFe₁₆N₂が巨大飽和磁化を持つと報告されて以降、多くの研究者がその化合物の合成に挑戦し、イオン注入法、スパッタ法、マルテンサイト変態を利用した冶金学的手法など、いろいろな手法で合成が行われた。しかし、窒化鉄に多量の強磁性 α -Feが共存したり、PVD法で基盤上に作製された試料が薄膜であったなどの理由で、飽和磁化の値について、 α -Feに比較して、同じ程度の値から1.5倍もの大きな値まで、研究者によって異なる種々の値が報告されていた。1994年に開催された国際会議ではFe₁₆N₂の飽和磁化値のバラツキが議論され、結論として、バルクFe₁₆N₂の合成の必要性が指摘された。ところが、鉄の窒化は300℃以下の処理温度では出来ないと言う常識(?)から、200℃以上で分解するFe₁₆N₂は α -Feの直接窒化では得られないと考えられていた。阪大退職後、新潟大学で2年間教育と研究に携わることになったが、その前半に、鉛ガラスの鉛成分の溶出防止の研究をSIMSを適用して行っていた坂井氏(現長岡高専教員)とグループを組む幸運に恵まれた。早速、AlN/Cu積層複合体の合成を目指し、AlCu₃合金中のAlの選択的な表面窒化の実験を始め、SIMSが金属中の窒素原子の拡散過程を解析するのに強力な測定手法であることを教えられた。その実験と並行して開始した α -Fe薄板のアノモニア窒化の実験では、窒化処理温度とFe中の窒素原子の拡散との関係を検討し、その結果から200℃以下の低温でも数十nmの距離なら、Fe金属中で窒素原子が十分拡散できることを予測した。その予測に基づき、約20nm径のFe粒子を120~150℃の温度範囲でアノモニア窒化し、バルク粉末試料として始めてFe₁₆N₂を合成することに成功した。その試料を用いて結晶構造の精密化と磁気的な特性付け(室温の飽和磁化： α -Feより15~17%大、保磁力：~1500Oe)を行い、長年にわたっていろいろと議論されきたFe₁₆N₂の磁性について、一応の結論が得られたと思っているが、これも



$Fe_{16}N_2$ の結晶構造と M-H 曲線

坂井氏と知り合え、合成しながら常時自由にSIMSの測定が行えたことによるものと感謝している。

(7)おわりに

良きパートナーとの出会いが、新しい発見や研究の新しい展開に繋がった事例を、ベルヤラムゼーの逸話に、些細ではあるが私の体験も加えて紹介したが、昨今の急速な科学技術の発展と学問分野の細分化が進む中で、異なる研究分野の融合が一層重要になって来ていると思われる。言うまでもなく、ITの目覚ましい進歩は、さまざまな情報の入手や情報のやり取りを容易にし、研究の進展に大きな役割を果たしている。しかし、新しい科学技術の創成には、研究

グループ内に必要とする研究分野の研究者を擁し、お互いに良きパートナーとしてそれぞれの分野の知識・技術を融合出きる態勢がより望まれる姿ではなからうか。そのためには、柔軟な研究組織で、産官学に跨がる活発な人の交流が望まれようが、広い研究分野を有機的に包含する総合科学技術研究所にその役割を期待して止まない。

引用文献

- 1) 城阪俊吉著「エレクトロニクスを中心とした年代別科学技術史」日刊工業新聞社
- 2) 武内 均著「化学の大発見物語」(株)ニュートンプレス

