

大学での研究—その1

東京大学名誉教授 北陸先端科学技術大学院大学名誉教授

牧島 亮男

本稿ではまず、20歳後半からの大学院時代の時の研究生活を述べる（1～7）。

大学院修了後は助手に採用されすぐに渡米し、3年間 UCLA に在職した（「30歳前半の外国の大学での研究」の巻を参照）。その後のことになるが、帰国後に助手に復帰し38歳までガラス研究室に在籍した時の研究生活を次に述べる（8～12）。

1. 東工大での英語とガラス研究室

英語は高校の時にはそれほど得意ではなかった。しかし国際化がどんどん進む環境であり、研究者となるためには英語は重要であろうと思ひ、学部では、ESS（English Speaking Society）クラブに所属し、英語に慣れ親しむようにした。クラブでは英会話テープで発音、ヒアリング、等を繰り返しの練習をした。日本語をなるべく使わず英語で会話すること等が主で地味な活動であり、時には英語での劇をやることもあった。

東工大では4年生のときに研究室に配属される。講義等でガラスの構造や準安定性などに興味をもったので森谷教授と境野助教授のガラス研究室を選んだ。国内では最古のガラス研究室の一つであり、両先生は講義も上手く、温厚な

人柄で会社からも研究生が多くきていた。本格的に研究をしたのは博士課程のときからであろう。

2. ガラスの基礎の学問

大学院で興味を持ったガラスの基礎の学問は熱力学、液体論と冶金学であった。熱力学は、ガラスが準安定状態であり、安定状態の結晶に近くということで重要である。化学工学科の学生だったので、化学熱力学の講義は化学反応に深く結びついているので興味深かった。またガラスの微細構造を知る方法としてX線小角散乱がある。何故規則性構造の無いガラスから散乱があるのかも不思議であった。この散乱は電子密度差により発生するので密度揺らぎが関係するらしい。そこで液体状態を記述する液体論も重要である。これらに関連する書籍、論文を勉強した。また、他の学科の講義も取ることができるので、金属学科の教授の講義も取った。古くから確立されている冶金工学に基く講義で興味深かった。

3. ガラスの相分離現象

当時はガラスの相分離の起源にはChan らによるスピノーダル分解説とHallerによる核形成成長機構説があった。ソーダ硼珪酸塩ガラス

において相分離の初期に珪酸塩相とソーダ硼塩相に分離するが、この分離機構にも両方の説があった。数ナノメートルオーダーでこの2つの相が分離する機構である。すなわち、スピノーダル分解説では組成揺らぎが大きくなって分離するほうが熱力学的に安定になるというものであった。準安定で冷却して液体構造が保持したまま常温で得られるガラスは良い研究対象である。そこで、アルカリホウケイ酸塩ガラスの分相についてこれらを調べることにした。

4. 多孔質ガラス

相分離したガラスを室温に冷却して酸液に浸漬すると、アルカリホウ酸塩ガラス部分が溶出する。乾燥するとほぼケイ酸塩の骨格構造の多孔質ガラスが得られる。穴の大きさは、ナノオーダーであり、相分離した大きさが解る。相分離は熱処理により進行して分離相の大きさが増し、その結果細孔の大きさが大きくなる傾向がある。このようにして得られるメソ細孔(2nm-50nm)をもつ多孔質ガラスはバイコール多孔質ガラスとして古くから知られており外観が板状、管状などが市販もされている。これを高温処理して務細孔化すると高ケイ酸塩ガラス、すなわちバイコールガラスとして広く散られている。

5. 電子顕微鏡と窒素吸着

ナノオーダーの分相の初期の構造変化を調べるには電子顕微鏡と窒素吸着が有力な手法である。分相した試料を破断してその表面を酸で軽くエッチングしてその微細構造は樹脂を押し付け型を取るレプリカ法で調べることが可能である。小型の走査電子顕微鏡で調べるには、レプリカ作成の画像の正確な手法をマスターする必要があったのでこの手法を学ぶのに電顕のメーカーの都内支所に行き指導を受けた。分相の大きさを熱処の温度、時間を種々変えて徐々に小さくして行って走査電子顕微鏡写真を撮る事ができ、絡み合い構造を確認できた。これら

を初めての走査電子顕微鏡写真として発表した¹⁾。

数ナノオーダーの細孔構造は気体吸着により調べられるのでその原理や吸着について学んだ。細孔構造をゼミで学んでいる同じ無機材料の他の研究室のゼミにも参加して議論にも加わり、液体窒素温度での多孔体の吸着装置についても学んだ。このように、研究室のいわゆる壁はあまりないのも東工大の特徴であった。また、「吸着」²⁾という本を出版していた他の学科の慶伊教授を訪ね、熟読していた本の中身について質問や議論させてもらった。吸着の基礎から応用まで記載してある良い本である。慶伊教授には博士論文審査の審査委員にもなってもらった。20数年間は交流がなかったが、後には慶伊教授は国内での国立大学院大学の立ち上げに関与し北陸先端科学技術大学院大学の初代学長に就任された。

細孔構造は等温吸着曲線と脱着曲線をクランスインクレイ法などで解析することにより解明される^{3, 4)}。窒素が液体窒素温度で一個ずつ規則正しく並び、一層が形成されるとその上に第二層を形成してゆき多層膜形成過程から表面積が計算されるので、この過程には魅了された。さらに毛管凝縮現象が加わり、窒素圧が大きくなるとある径の細孔は毛管凝縮により液体窒素で埋まるのでそれなりに複雑である。解析では多孔体が微細な平板状態の集合体とする円筒形や平板モデル等で解析された。そこで、各種構造モデルを考えて、吸着曲線を以下のように推測した⁴⁾。

多孔体の細孔構造を窒素吸着により決定する方法をより詳細に検討した。吸着多分子層膜の厚さを6次の関数で示して、細孔半径が相対圧との関数関係で取り扱えることを示した。そしてケルビン式と吸着多分子層膜の厚さの影響を考慮して理想細孔構造モデルに対する吸着曲線の算出式を考案した。さらにこの算出式を使用して定量的な吸着曲線及び脱着曲線を算出し吸着曲線群を使用して、実験により求めた吸着曲

線から細孔半径，比表面積，細孔分布が簡便に推測できることを明らかにし，さらに細孔構造，特に細孔形状を実験により求めた吸着曲線より推定する方法を提案した⁵⁾。

当時は吸着曲線よりこれらの細孔構造，すなわち，細孔分布，細孔容積，比表面積等，を決めるには膨大な計算が必要であったので，プログラミングを学び，さらに計算プログラムを構築して稼働させるカードにパンチングし，東大の計算機センターにカードを詰めた箱を持参して計算を進めた。これらの研究により，思考過程で複雑な式であっても，コンピューターで解が得られるので思考の壁がなくなり，考えを深化，発展できることを学び，嬉しく，快感でもあった。

電顕と吸着実験の結果，分相構造は絡み合い構造であり，スピノーダル分解説が有力であろうが，分相初期の分離相の化学組成の変化は不明であり，確定とは言えず，Hallerによる核形成成長機構説の独立した球形分離相は観察されなかったのでこの説も支持できなかった。無いと主張するのはなかなか難しいものである^{6,7)}。

6. 小角 X 線散乱とガラスの微構造

先に述べたようにガラスの微細構造を知る方法として X 線小角散乱がある。何故規則性構造の無いガラスから散乱があるのかも不思議であった。この小角における散乱は電子密度揺らぎが関係するらしい。そこで，先ず原子散乱因子より X 線の散乱強度を計算してみた。計算値と報告されているシリカガラスの小角散乱の強度の差を得て構造揺らぎの大きさを得た⁸⁾。どのような揺らぎか相かは不明であり，シリカガラスの微細構造と関連する。更なる研究が必要である。酸化ゲルマニウムガラスにも同様の計算をして発表した⁹⁾。

7. 希土類，酸化チタン含有アルミノケイ酸塩ガラスの作成と物性

UCLA での研究を進展させて， La_2O_3 ， Y_2O_3 等の希土類，酸化チタン含有アルミノケイ酸塩ガラスを作成してそれらの物性を研究した。屈折率が高く，高弾性率，すなわち高硬度のガラスが期待される。希土類を多く含むガラスが得られ，弾性率は予測値と実測値が良い一致を示した。これは，修士課程の田村君との共同研究で，考察も含め良い論文を J AmCerS に出版できた¹⁰⁾。なお，田村君は旭硝子社に就職し後に同社の専務執行役員になった。

8. その他の研究テーマ

不混和温度を調べることは熱力学的にも重要であり，ポリマー，金属などににおいても理論的，実験的に広く調べられている。そこで，ホウ酸ケイ酸塩ガラスの不混和温度の圧力効果を研究した¹¹⁾。これは基礎研究の立場から熱力学的に興味深い，また，実用性の観点から鉛含有ガラスのイオン交換に及ぼす組成依存性についても研究した。いずれも当時の修士課程の学生との共同研究であった¹²⁾。

大学では興味に基づき基礎的テーマの研究に集中できる。修士課程の学生には学術誌に投稿，掲載できる研究レベルのテーマが必要であろうが，常に良い結果がえられるとはかぎらない。むしろ，研究なので失敗の連続の場合が多く，研究手法を学べることやしっかりと考察するなど，これもまた貴重な経験になるであろう。

文献

- 1) Akio Makishima and Teruo Sakaino, "Scanning Electron Micrographs of Phase-separated Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", J. American Ceram. Soc., 53, 64 (1970).
- 2) 慶伊富長, 「吸着」, 共立出版, (1965)
- 3) Akio Makishima, and Teruo Sakaino, " $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの細孔分布", J. Ceram. Soc.

- Japan, 76, 245-246 (1968).
- 4) Akio Makishima, Takeshi Sasaki and Teruo Sakaino, "Pore Structure of Porous Materials and Adsorption Isotherm, Part 2", J. Ceram. Soc. Japan, 77, 225-233 (1969).
 - 5) Akio Makishima and Teruo Sakaino, "Equal Spheres Packing Model of Porous Materials and Adsorption Isotherm", J. Materials Science Soc., Japan, 11, 325-330 (1974).
 - 6) Akio Makishima, Takeshi Sasaki and Teruo Sakaino, "The Immiscibility Phenomena of Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", The Proc. of the 18th Annual Meeting of the Intern. Commission on Glass, Toronto, P79-86 (1969).
 - 7) Akio Makishima and Teruo Sakaino, "Further Study of the Immiscibility Phenomena of Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", The Proc. of the IX Intern. Congress on Glass, Versailles, A1.3, p373-389 (1971).
 - 8) Teruo Sakaino and Akio Makishima, "Calculation of X-ray Scattering Intensity of Silica Glass to Determine Its Intrinsic SAXS Pattern", Proc. of XI Intern. Congress on Glass Prague, Vol.I, p21-27 (1977).
 - 9) Akio Makishima and Teruo Sakaino, "Calculation of X-ray Scattering Intensity of Germania Glass to Determine Its Intrinsic SAXS Pattern", Proc. XXVI IUPAC Congress, Tokyo, p722 (1977).
 - 10) Akio Makishima, Yoshiaki Tamura and Teruo Sakaino, "Elastic Moduli and Refractive Indices of Alumino-silicate Glasses Containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2 ", J. American Ceram. Soc., 61 (5-6) , 247-49 (1978).
 - 11) Takeshi Sasaki, Akio Makishima and Teruo Sakaino, " Pressure Effects on the Two Liquid Immiscibility in Non-equilibrium State", J. Ceram. Soc. Japan, 77, 31-33 (1969).
 - 12) Akio Makishima, To-Tiep-Ich and Teruo Sakaino, "Effects of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ Ratio on the Rate of Ion-Exchange in PbO Containing Optical Glasses", J. Ceram. Soc. Japan, 85, 594-98 (1977).